Untersuchungen zum Reaktionsablauf bei Verbrennungsvorgängen in Kohlenstaubflammen

Doktorarbeit
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Rolf E. Graf
aus Bettorf

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0031

Untersuchungen zum Reaktionsablauf bei Verbrennungsvorgängen in Kohlenstaubflammen

Doktorarbeit
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Rolf E. Graf
aus Bettorf

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Doktorarbeit eingereicht am: 12. Oktober 1981
Tag der mündlichen Prüfung : 14. Dezember 1981
Referent : Professor Dr.-Ing. H. Kremer
Korreferent : Professor Dr.-Ing. R. Billet

VORWORT

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde bei der Internationalen Flammenforschungsgemeinschaft (IFRF) in IJmuiden, Niederlande, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Kremer, Inhaber des Lehrstuhls für Energieanlagentechnik an der Ruhr-Universität Bochum, danke ich herzlich für die Betreuung und seine wertvollen Ratschläge während der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Billet, Inhaber des Lehrstuhls für Thermo- und Fluiddynamik an der Ruhr-Universität Bochum, bin ich für die Übernahme des Korreferats und sein Interesse an dieser Arbeit dankbar.

Den Lurgi-Gesellschaften danke ich dafür, daß sie mir die Möglichkeit gaben die Arbeit abschließen zu können. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. L. Reh, Direktor Forschung und Entwicklung, für seine wohlwollende Unterstützung.

Für die großzügige Förderung danke ich der IFRF, insbesondere den Herren Dr. T.M. Lowes (Chairman of the pulverized fuel panel) und Dr. G. de Soete (Chairman of the chemistry panel).

Dank gebührt ebenfalls allen, die durch ihre Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einführung	1
2.	Zielsetzung der Arbeit	5
3.	Literatur und Grundlagen zum Verbrennungsablauf fester Brennstoffe	6
3.1	Grundlegende Arbeiten	6
3.2	Transportvorgänge und Reaktionskinetik	8
3.2.1	Charakterisierung des Brennstoffaufbaus	8
3.2.2	Aufbereitung	12
3.2.3	Verbrennungsablauf	13
3.3	Grundlagen zum Verbrennungsablauf fester Brennstoffe	16
3.3.1	Einflußgrößen auf den Verbrennungsablauf	16
3.3.1.1	Reaktionsordnung	16
3.3.1.2	Primäres Reaktionsprodukt und Brennstofftemperatur	17
3.3.1.3	Kornstruktur	24
3.3.1.4	Inerte Bestandteile	26
3.3.1.5	Flüchtige Bestandteile	27
3.3.1.6	Aufheizgeschwindigkeit und Zündung	28
3.3.2	Beschreibung des Verbrennungsablaufs	29
3.4	Verbrennungsablauf in technischen Feuerungen	37
3.5	Strömung und Wärmeaustausch	38
3.6	Tabellarische Übersicht und Zusammenfassung der Literatur	39

		Seite
4.	Experimentelle Untersuchungen	44
4.1	Versuchsbedingungen und Versuchseinrichtungen	45
4.1.1	Versorgungseinrichtungen	46
4.1.2	Feuerung	46
4.1.3	Brennstoffe	48
4.2	Meßtechnik	49
4.2.1	Messung von Ein- und Ausgangsgrößen	50
4.2.2	Messung von Feldgrößen	51
4.2.3	Feststoffanalysen	54
5.	Experimentelle Ergebnisse	56
5.1	Strömungsverlauf	56
5.2	Flammen- und Wandtemperaturen	59
5.3	Gas- und Feststoffkonzentration	60
5.4	Mischung und Oxidation	62
5.5	Ausbrand	64
5.6	Brennstoffuntersuchungen zum Verbrennungsablauf	77
5.6.1	Brennstoffeigenschaften	77
5.6.2	Asche - Mineralstoffgehalt	82
5.6.3	Flüchtige Bestandteile	87
5.6.4	Korngröße, Oberfläche und Porenstruktur	91
6.	Der Reaktionsablauf bei der Verbrennung von feinkörnigen Brennstoffen	99
6.1	Vorstellung über den physikalisch-chemischen Ablauf bei der Verbrennung fester Brennstoffe	99
6.2	Reaktionsmodell für entgasende feste Brennstoffe	105

Seite

6.3 Herleitung der Reaktionsparameter 115

6.4 Diskussion der Berechnungsergebnisse 127

7. Zusammenfassung 136

8. Literaturverzeichnis 141

9. Anhang 151

9.1 Tabellen 151

9.2 Zeichnungen und Diagramme 155

9.3 Fotos 162

FORMELZEICHEN

a	Aschegehalt, Temperaturleitfähigkeit
A	Fläche
AA	axialer Abstand
B	Brennstoffmasse
$\dot{B}$	Brennstoffbeladung
c	Kohlenstoffgehalt
c_p	spezifische Wärmekapazität
C	Konzentration, Kohlenstoffmasse
C_W	Widerstandskoeffizient
d	Korngröße - Korndurchmesser
D	Diffusionskoeffizient
E	Aktivierungsenergie
f	Gehalt der festen Brennstoffbestandteile
F	Masse der festen Verbrennlichen, Kraft
h	Gehalt des Wasserstoffes
H	Enthalpie, Masse des Wasserstoffes
$\dot{J}$	Axialimpulsstrom
k_o	Frequenzfaktor
K	Konstante, Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$\bar{K}$	Umsatzgeschwindigkeitskonstante ≙ effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
lim	Grenzwert
L	Länge
m	Masse
m_a	Mineralstoffaktor
$\dot{m}$	Massenstrom
M	Molmasse
$\dot{M}$	Moment
M_2	Makromischungsgrad - stöchiometrisch
n	Reaktionsordnung
n'	Streuungsparameter
N	Oxidationsgrad - stöchiometrisch
p	Druck
$\dot{Q}$	Wärmemenge
r	Radius

R	Außenradius
Rm	universelle Gaskonstante (8,314 J/mol·K)
RA	radialer Abstand
RG	Reaktionsgeschwindigkeit
RP	Reaktionsprodukt
s	Schwefelgehalt
S	spezifische Oberfläche
S·	Drallgrad
t	Zeit
T	absolute Temperatur
u	Geschwindigkeit
U	Umsatz
$\bar{U}$	Gesamtumsatz
U·	Umsatzgeschwindigkeit
v	Gehalt der flüchtigen Brennstoffbestandteile
V	Masse der flüchtigen Verbrennlichen
$\bar{V}$	Reaktionsraum - Volumen
V·	Volumenstrom
w	Wassergehalt
W	Reaktionswiderstand
x	Koordinate in axialer Richtung
ZP	Zwischenprodukt
ZPG	gasförmiges Zwischenprodukt
ZPS	festes Zwischenprodukt
α	Wärmeübergangskoeffizient
α_1, α_2	Integrationskonstanten
β	Stoffübergangskoeffizient
Δ	Differenz, Intervall
Δ E	Bereich der Aktivierungsenergie
Δk_o	Bereich des Frequenzfaktors
ε	Porosität
$\bar{\varepsilon}$	Emissionszahl
ε·	Grenzwert einer kleinen Zahl
η	Porennutzungsgrad

ϑ	Temperatur
λ	Luftzahl, Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
ν	Kinematische Viskosität
ν_j	stöchiometrischer Koeffizient
ρ	Dichte
σ	Stefan-Boltzmann Konstante ($5{,}67 \cdot 10^{12}$ J / cm² · s · K^4)
$\bar{\sigma}$	Streuungsmaß der Gaus'schen Normalverteilung
τ	Porenlängenverhältnis

Indizes:

a	außen, Aschekomponente
A	Auftrieb
B	Brennstoffkomponente
c	Kohlenstoffkomponente
D	Molekulardiffusion
e	effektiv
f	feste Verbrennliche (fixed combustibles)
g	gas
ges	gesamt
G	Gewicht
GD	Grenzschichtdiffusion
h	Wasserstoffkomponente
i	innen, Komponente i - Intervallgrenze i
j	Komponente j - Intervallgrenze j
K	Knudsen- und Oberflächendiffusion
K'	Konvektion
Ko	Kugel, Korn
L	Luft
m	Messwert
max	Maximalwert
n	Stickstoffkomponente
o	Anfangswert, Bezugswert

O	Sauerstoffkonzentration am Reaktionsort
Og	Sauerstoffkonzentration im Gasstrom
Ox	Sauerstoffkonzentration an der Stelle x
p	Partikel
P	Platte, Pore
PD	Porendiffusion
PL	Primärluft
r	relativ
R	Reaktion, Radius
RD	Reaktion und Diffusion
s	scheinbar
S	Solid
st	statisch
SL	Sekundärluft
St	Strahlung
T	Trägheit
tg	tangential
tr	trocken
v	Komponente der flüchtigen Bestandteile
w	Wand
W	Widerstand
x	in axialer Richtung
0,5	Wert bei 50 %

DIMENSIONSLOSE KENNZAHLEN

Da_{II} Damköhlersche Kennzahl 2. Art

$$Da_{II} = \frac{K_e \cdot R^2}{D_s}$$

Nu Nusseltsche Kennzahl

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$$

Pr Prandtlsche Kennzahl

$$Pr = \frac{\nu \cdot \rho \cdot Cp}{\lambda} = \frac{\nu}{a}$$

Re Reynoldssche Kennzahl

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu}$$

Sc Schmidtsche Kennzahl

$$Sc = \frac{\nu}{D_e}$$

Sh Sherwoodsche Kennzahl

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D} = \frac{K_{GD} \cdot d}{D_e}$$

1. Einführung

Die exotherme Reaktion fester Brennstoffe mit Sauerstoff ist für eine Vielzahl von Prozessen eine wesentliche Quelle zur Energiebereitstellung. Die prozeßtechnische Nutzung fester Kohlenstoffverbindungen liegt jedoch noch deutlich unter der von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen. Als Ursachen dafür sind hauptsächlich zu nennen:

- Schwierigere Bedingungen bei der Exploration und der Aufbereitung,
- Komplizierte Abläufe bei der Energieumwandlung bzw. bei der Produkterzeugung,
- die Umwandlungs- bzw. Produktkosten gegenüber den Kosten für die natürlichen flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffe geben bisher einen nur geringen Investitionsanreiz.

Feste Brennstoffe setzen sich zusammen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und weitgehend inerten Mineralkomponenten. Die Beschreibung der Reaktionsabläufe wird insbesondere durch die schwankende Zusammensetzung und durch die unterschiedliche Struktur erschwert. Erhebliche Unterschiede treten selbst bei festen Brennstoffen einer einzigen Lagerstätte auf. Aus der Entstehung von festen Brennstoffen ist eine ansteigende Graphitierung bei Verringerung der Porosität mit zunehmender Lagerungstemperatur bzw. dem geologischen Alter bekannt. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt geht der Brennstoff in ein Monomeres bezüglich der Zusammensetzung und der Struktur über. Eine Ausnahme ist der Koks, der einen hohen Kohlenstoffgehalt bei großer Porosität besitzt. Eine abschätzende Einteilung von festen Brennstoffen kann also nur vorgenommen werden, wenn diese aus einer natürlichen und nicht beschleunigten Alterung entstanden sind.

Aus der tendenziellen Betrachtung lassen sich einige Rückschlüsse auf die Problematik der Vorausbestimmung und der Optimierung des Verbrennungsablaufs ziehen. Die wesentlichsten Anforderungen lassen sich in zwei voneinander abhängige Hauptgruppen zusammenfassen.

a) Verbrennung mit hohem Nutzungsgrad:

- Erreichung eines hohen Umsatzes (Ausbrand) mit Freisetzung der Brennstoffwärme,
- Wärmeübertragung an die Wärmesenke,
- Verfügbarkeit der Feuerung.

Die beiden erstgenannten Untergruppen können, wenn sie an bevorzugten Stellen stattfinden, auf eine Verbesserung des Wirkungsgrades hinwirken, so daß nicht nur der Feuerungsaustrittswert, sondern auch der Ablauf entlang der Flammenlänge von Bedeutung ist.

Auf die beiden letztgenannten Untergruppen hat insbesondere der Ballastanteil Einfluß. Da das Anlagerungs- bzw. Verschmutzungsverhalten eines ballasthaltigen festen Brennstoffes wesentlich von dem Verbrennungsablauf beeinflußt wird, kommt letzterem auch hier eine große Bedeutung zu.

Eine optimale Lösung für die Verbrennung mit hohem Nutzungsgrad kann durch eine kontrollierte Einflußnahme auf den Verbrennungsablauf erreicht werden. Es ist offensichtlich, daß dabei den Eigenschaften des festen Brennstoffes und deren Veränderungen mit dem Verbrennungsablauf eine Schlüsselstellung zukommt.

b) Verbrennung mit niedrigen Umweltbelastungen:

Hierbei sind die am Anlagenaustritt anstehenden Zusam-

mensetzungen ausschlaggebend. Die Austrittskonzentrationen werden von dem Brennstoff und den Bedingungen des Oxidationsablaufes festgelegt. Als umweltbelastende Stoffe werden sowohl die in fester Phase anfallenden, nicht inerten Bestandteile, als auch einige gasförmige Verbindungen angesehen. Die gasförmigen Schadstoffe entstehen zum größten Teil aus der Brennstoffoxidation (SO_x, NO_x) und der unvollständigen Verbrennung (CO, C_mH_n).

Aus der Problematik beider Gruppen zeigt sich für die Auslegung und Optimierung von Feuerungen, daß der Verbrennungsablauf entlang der Flamme bekannt oder bestimmbar sein muß, um darauf Einfluß nehmen zu können. Dazu stehen folgende Hilfsmittel und Möglichkeiten zur Verfügung:

- Abschätzungen und Annahmen,
- Messungen an Großanlagen,
- experimentelle Untersuchungen mit idealisierten Randbedingungen,
- experimentelle Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab unter Beachtung aller relevanten Einflußgrößen,
- Anwendung mathematischer Modelle.

Die beiden erstgenannten Möglichkeiten sind offensichtlich in ihrer Anwendung stark begrenzt. Daß damit dennoch häufig ausreichend genaue Ergebnisse erhalten werden, zeigt, daß bei guten physikalisch-chemischen Kenntnissen und großer Erfahrung komplizierte Zusammenhänge summarisch erfaßt werden können.

Die Basis im Sinne einer Vorausbestimmung wird gebildet durch experimentelle Untersuchungen von Einzelvorgängen bei idealisierten Randbedingungen. In der Einschätzung und direkten Verwendung dieser Ergebnisse liegt die Hauptschwierigkeit, da viele Teilvorgänge simultan ablaufen und sich gegenseitig beeinflussen.

Der entscheidende Nachteil aller bisher bekannten mathematischen Modelle zur Beschreibung des Verbrennungsablaufes von festen Brennstoffen liegt darin, daß viele angenommene und vereinfachte Abhängigkeiten, die zum Teil die Einzelvorgänge nicht korrekt wiedergeben, eine mathematische Anpassung an experimentelle Befunde herbeiführen müssen.

Eine brauchbare Lösung wird dann erreicht werden können, wenn eine elementare Einsicht in den Verbrennungsablauf unter möglichst relevanten, d.h. praxisnahen Bedingungen besteht. Mit diesen Informationen und experimentellen Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab könnten dann übertragbare und einfacher zu beschreibende physikalisch-chemische Modelle entwickelt werden.

Mit Ausnahme der direkten Messungen an großtechnischen Anlagen beinhalten alle Auslegungsmöglichkeiten den Einfluß der Größenveränderung. Änderungen (stoffliche und geometrische) und die Ermittlung von relevanten Einflußgrößen können nach heutigem Wissen (quantitativ) nur unter Inanspruchnahme von experimentellen Untersuchungen bestimmt werden.

2. Zielsetzung der Arbeit

Bei festen Brennstoffen ist der Ablauf des Umsatzes (bzw. der Ausbeuten) als Ausgangsgröße und Haupteinflußfaktor aller weiteren Schritte zur optimalen Nutzung des Brennstoffes anzusehen. Dazu ist es wichtig, daß alle relevanten Einflußgrößen auf den Verbrennungsablauf von festen Brennstoffen für ein möglichst breites Anwendungsgebiet bekannt sind.

Berechnungen des Oxidationsablaufes von feinkörnigen Brennstoffen sind bisher in die Praxis nicht mit hinreichender Zuverlässigkeit übertragbar. Die experimentellen Grundlagen der bekannten Berechnungsansätze basieren auf Untersuchungen mit idealisierten, zum Teil für den Verbrennungsablauf in Großanlagen nicht relevanten Bedingungen.

Es wird daher notwendig, einen Beitrag zum besseren Verständnis der Zusammenhänge des Reaktionsablaufes bei der Verbrennung feinkörniger Brennstoffe unter praxisnahen Bedingungen zu leisten.

Die experimentelle Grundlage bilden die Ergebnisse von drei Versuchsreihen, die vom Verfasser bei der Internationalen Flammenforschung (IFRF) in IJmuiden/Niederlande von 1977 bis 1979 durchgeführt wurden.

Die Bedeutung der Arbeit ist demnach vornehmlich in der Kenntniserweiterung und in der Bereitstellung eines physikalisch-chemischen Modells für den technischen Verbrennungsablauf von feinkörnigen Brennstoffen zu sehen. Die zugrundeliegenden experimentellen Bedingungen sind an praxisnahen Verhältnissen orientiert.

Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit soll außerdem der Quellenterm in den Erhaltungsgleichungen bereitgestellt werden.

3. Literatur und Grundlagen zum Verbrennungsablauf fester Brennstoffe

In diesem Abschnitt werden Veröffentlichungen und physikalisch-chemische Grundlagen über die Verbrennung von festen Brennstoffen zusammen dargestellt.

3.1 Grundlegende Arbeiten

Eine auf dem Grundlagenwissen aufbauende Veröffentlichung, die alle Einflußgrößen auf den Verbrennungsablauf von festen Brennstoffen berücksichtigt und den tatsächlichen Ablauf vorausberechnet, existiert nicht. Einige umfangreiche Darstellungen sind in den nachfolgend diskutierten Standardwerken gegeben.

Als Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Kohleverbrennung sind die Arbeiten von Nusselt [1] sowie von Tu, Davis und Hottel [2] anzusehen. Nusselt [1] hat den Verbrennungsvorgang von feinkörniger Kohle schwerpunktmäßig im Bereich des Wärme- und Stoffaustausches untersucht.

Auf Basis von experimentellen Untersuchungen an grobkörnigem Brennstoff leiten Tu, Davis und Hottel [2] Beziehungen zur Beschreibung der Transport- und Reaktionsvorgänge bei der Verbrennung her.

Aufbauend auf der chemischen Thermodynamik wird von Walker et al. [3] eine Darstellung des Reaktionsablaufes an reinem Kohlenstoff veröffentlicht. Dieser als Grundlagenarbeit zu verstehender Beitrag gibt für die Rekation mit Kohlenstoff eine gute phänomenologische Beschreibung des Reaktionsablaufes wieder. Der Schwerpunkt in Walkers Veröffentlichung liegt in der Formu-

lierung von Reaktionsmechanismen, insbesondere der Kinetik und des Stoffaustausches von reinem Kohlenstoff. Er bestätigt den von Wicke [4] vorgestellten Ansatz zur vereinfachten Beschreibung des Reaktionsablaufes bei porösem Kohlenstoff. Dieser Ansatz teilt in drei charakteristische Bereiche auf: in den rein kinetischen Bereich und in die Bereiche der Poren- und der Grenzschichtdiffusion. Ausführliche Betrachtungen befassen sich mit den Vorgängen Chemisorption, Adsorption, Desorption und Diffusion von Sauerstoff sowie Sauerstoffverbindungen am festen Kohlenstoff.

Eine umfachreichere Arbeit, jedoch mehr von eigenem experimentellen Wissen getragen, ist die von Field et al. [5]. Es wird eine geschlossene Darstellung der Verbrennung von Kohle gegeben, die jedoch nicht den heutigen Kenntnisstand wiederspiegelt.

Ein weiteres, älteres Standardwerk ist das Buch von Gumz [6]. Mit Ausnahme von thermodynamischen Grundlagen sowie statistischen Brennstoffdaten handelt es sich um ein Handbuch zur praktischen Anleitung von Problemlösungen bei der Verbrennung, insbesondere der Verbrennung von festen Brennstoffen. Die beschriebenen Verbrennungstechnologien entsprechen nicht mehr dem heutigen Stand der Technik.

Mit ähnlich vielen Daten ausgestattet ist das Buch von Günther, [7], das eine komplette Beschreibung der Verbrennung darstellt. Der Schwerpunkt liegt bei den gasförmigen Brennstoffen.

Auf die physikalischen Vorgänge bei chemischen Reaktionen, insbesondere bei der Verbrennung, wird in dem Buch von Frank-Kamenetzki [8] eingegangen.

Als bisher jüngstes Werk mit dem Schwerpunkt der Kohleverbrennung ist 1979 das Buch von Smoot und Pratt [9] erschienen. Es spiegelt überwiegend den Stand des Wissens, schwerpunktmäßig mit der Zielrichtung der mathematischen Modellierung der Vorgänge wieder. Der Inhalt basiert zum größten Teil auf früheren Veröffentlichungen der Autoren [10], [11].

Im wesentlichen auf Vergasungs- und Verflüssigungsprozesse konzentrieren sich die Bücher von Falbe [12], Franck-Knop [13] und Johnson [14].

Neben dieser Übersicht zur allgemeinen Standardliteratur existieren weitere Veröffentlichungen, die sich mit speziellen Einzelgebieten befassen. Eine ausführliche Beschreibung wird in den zwei nachfolgenden Abschnitten vorgenommen.

3.2 Transportvorgänge und Reaktionskinetik

Um eine physikalisch-chemisch grundlegende Annäherung an die tatsächlichen Vorgänge bei der Oxidation von festen Brennstoffen zu erreichen, ist es notwendig, neben dem Oxidationsablauf auch auf die Charakterisierung des Brennstoffaufbaus und auf die Brennstoffaufbereitung einzugehen.

3.2.1 Charakterisierung des Brennstoffaufbaus

Die Beurteilung nach der sogenannten Elementaranalyse, d.h. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff sowie nach den Mineralkomponenten und nach Wasser gibt noch keine hinreichende Auskunft über das Verbrennungs-

verhalten. Weitere meßbare Einflußfaktoren sind u.a. die flüchtigen Bestandteile und der Heizwert. Der Heizwert läßt sich nach der Mischungsregel und den Anteilen der Einzelkomponenten nur näherungsweise berechnen, da die Bindungsenergien der Elementarbestandteile summarisch nicht bekannt sind. Auf dieser Basis und der Zuhilfenahme der Statistik werden u.a. von Boie [15] einige Näherungsgleichungen angegeben.

Neben der näherungsweisen Ermittlung des Heizwertes kann bei Kenntnis des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalt für bestimmte Reviere nach statistischen Auswertungen abgeschätzt werden [16].

Eine gute Charakterisierung der Kohleneigenschaften ist mit Hilfe der ursprünglich von Seyler [17] entwickelten Klassifizierung möglich. Weiterentwicklungen dieser Charakterisierung sind in [5], [6], [18] enthalten. In den erwähnten Darstellungen werden im wesentlichen mit den Gehalten an flüchtigen Bestandteilen, dem Heizwert sowie dem Back- und Kokungsvermögen unterschieden. Neben dieser internationalen Charakterisierung der Kohlesorten werden auf nationaler Ebene häufig eigene, aber ähnliche Klassifizierungen verwendet, z.B. [16].

Zur Berücksichtigung des individuellen Verhaltens gehen erste Unterteilungen des trockenen Brennstoffes von Verbrennlichen und Asche bzw. Mineralstoff aus.

Die Verbrennlichen können auf unterschiedliche Art charakterisiert werden. Nachfolgend sind drei wesentliche Möglichkeiten aufgeführt:

- Feste und flüchtige Verbrennliche
  Damit ist eine einfache, jedoch für die Verbrennungscha-

rakteristik relevante Einteilung möglich, die außerdem mit geringem Meßaufwand erfaßt werden kann.

- Macerale
  Macerale stellen die kleinsten, mikroskopisch unterscheidbaren Bestandteile dar. Sie sind zu unterteilen in die Grundmassen Vitrinit (mittlere Reaktivität), Inertinit (geringe Reaktivität) und in die Einlagerungen Exinit (hohe Reaktivität). Inertinit hat einen weitgehend homogenen Aufbau mit dichter Kristallstruktur und hohem Kohlenstoffgehalt. Vitrinit dagegen ist nur im Mikrobereich homogen aufgebaut. Im Makrobereich ist es mit Einlagerungen versehen, dem Exinit (zum geringen Teil auch Resinit). Mit zunehmender Alterung wird der Anteil an Inertinit erhöht, und ein mehr einheitlicher Gefügeaufbau entsteht.

  Eine umfassende Darstellung der Steinkohlepetrographie ist in [20], [21] und [22] gegeben. Auf den Erkenntnissen der Steinkohlepetrographie basieren einige theoretische Teilmodelle zur Beschreibung des Pyrolyseablaufes [23], [24], [25].

- Funktionalgruppen
  Im wesentlichen sind dies Aromaten, Aliphate, Carbonyle, Carboxyle und Äther. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bindungsenergien ist diese Unterteilung geeignet, um den Reaktionsablauf zu beschreiben [26]. Eine quantitative Berücksichtigung erfordert jedoch einen erheblichen Meßaufwand.

  Eine einfache Unterteilung der Verbrennlichen ist möglich mit den Gruppen der Aromaten und Aliphaten. Es verblei-

ben mit fortschreitender Inkohlung immer mehr aromatische Gruppen mit hohen Bindungsenergien. Die Bindungsenergien der Aliphate sind dagegen niedriger und reagieren sehr empfindlich auf Temperaturänderung. Damit ist deutlich, daß der größte Teil der flüchtigen Bestandteile von den Aliphaten abstammt, während der größte Anteil der festen Verbrennlichen von den Aromaten herrührt.

Außer den vorgenannten Unterteilungen spielen bei der Brennstoffcharakterisierung die Porosität und die Reaktivitätsverteilung infolge Ecken- und Flächenbesetzung des Feststoffgitters eine den Oxidationsablauf beeinflussende Rolle [3]. Von Walker [3] wird ein Unterschied in der Reaktivität von 10- bis 100fach bei dem Vergleich einer Ecken- und Flächenbesetzung des C-Atomes festgestellt.

Die Porenstruktur ist oft durch die nicht exakt zu erfassende innere Oberfläche gekennzeichnet. Allgemein und übereinstimmend mit vorheriger Beschreibung läßt sich eine Verkleinerung der wirksamen Porenfläche mit zunehmender natürlicher Alterung feststellen. Weil die Mikroporen ($\lesssim$ 20 A°) kaum direkten Einfluß auf die Reaktivität haben, da zu hohe Reaktionszeiten infolge der Knudsen-Diffusion erforderlich wären, basieren bisherige Ansätze auf empirischen Oberflächenfaktoren. Dies wird dadurch verdeutlicht, daß bei den Verfahren zur Oberflächenmessung Mikroporen in nicht abzugrenzendem Umfang mitgemessen werden. Von Nandi und Walker [27] wird vorgeschlagen, nur die Makroporen (> 500 A°) zu berücksichtigen, da in diesen schnelle Reaktionen ohne wesentliche Diffusionshemmung ablaufen können. Im Gegensatz dazu werden von Essenhigh [28] auch mittlere Poren (< 500 A°) als mitbeeinflussend angesehen.

Der Einfluß der Asche ist vielschichtig. So ist bei gleichmäßiger Verteilung der Asche, welche feinverteilte Mineralkomponenten (z.B. Fe_2O_3) enthält, eine Reaktionsbeschleunigung insbesondere im Bereich niedriger Temperaturen zu erwarten. Es wird auch häufig von einer Reaktionshemmung infolge der Mineralumformung und dem Verschließen von Mikroporen berichtet [29], [30].

Mineralstoffe lassen sich durch zwei nicht homogene Gruppen und eine quasi-homogene Gruppe bezüglich der Verteilung mit den Verbrennlichen charakterisieren:

- Mineralstoffe, die auch als Fremdasche bezeichnet werden, sind grob angelagerte Anteile, die sich aus der Flözlage und der Abbautechnik statistisch erfassen lassen.

- Mineralstoffe, die eine größere physikalische Bindung an das Verbrennliche haben, treten häufig angelagert an Brennstoffgruppen auf.

- Mineralstoffe, welche quasi-homogen mit den Verbrennlichen verwachsen sind, stellen den geringstmöglichen Mineralstoffanteil eines Brennstoffes dar.

3.2.2 Aufbereitung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es angebracht, auf die Kohlemahlung und Feuerungsschaltung, d.h. die direkte oder indirekte Verbindung zwischen Mahltrocknung und Feuerung, einzugehen. Einen ausführlichen Überblick der technischen Anwendungen ist in [31] gegeben.

Von verbrennungsseitiger Betrachtung dient die indirekte Feuerung dazu, einen Teil des Wasserballastes,

der weitläufig als inert angesehen wird, nicht in die Feuerung zu fördern und außerdem die Vormischung nur nach den Zündeigenschaften zu orientieren.

Die direkte Feuerung hat demgegenüber keine Möglichkeit zur Ausschleusung von Ballastanteilen und nur geringe Möglichkeiten bei der Anpassung der Vormischung, da der Brennstoff direkt aus der Mühle in die Feuerung transportiert wird.

3.2.3 Verbrennungsablauf

Der Verbrennungsablauf von feinkörnigen trockenen Brennstoffen wird näherungsweise mit den folgenden, stetig ineinander übergehenden Einzelvorgängen beschrieben:

- Erwärmung des Brennstoffes und teilweises Austreiben der flüchtigen Bestandteile bei gleichzeitig stattfindendem turbulenten und laminaren Diffusionstransport des Oxidationsmittels zum Brennstoff, sowie der Adsorption an der Brennstoffoberfläche.

- Chemische Reaktion in heterogener und homogener Phase mit Zündung.

- Desorption der Reaktionsprodukte und Zwischenprodukte sowie Molekular- und Konvektivtransport vom Brennstoff.

Bei der Adsorption ist zu unterscheiden zwischen physikalischer und chemischer Adsorption. Letztere wird häufig mit Chemisorption bezeichnet und unterscheidet sich gegenüber der physikalischen Adsorption durch die Bindung des Oxidators an ein Gitteratom des Brennstoffes, was dadurch einer chemischen Bindung nahekommt.

Unterschieden wird es auch durch die Bindungswärmen, welche für die physikalische Adsorption geringer sind (bis ca. 20 KJ/Mol) [32]. Weiterhin zeigt sich, daß bei der Chemisorption eine molekular einschichtige Belegung vorliegt, wogegen die physikalische Adsorption eine zumindest teilweise mehrschichtige Belegung bewirkt.

Aufgrund der Wechselwirkung von Adsorption, Desorption und der damit gekoppelten Inhibitierung durch Entgasungs- bzw. Reaktionsprodukte sowie aufgrund der Porenstruktur ist nur ein Teil der Oberfläche bedeckt. Der Belegungsgrad kann bei bekannten Randbedingungen nach der von Langmuir vorgeschlagenen Beziehung berechnet werden [32].

Sowohl für entgasende als auch für entgaste feste Brennstoffe wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur immer weniger von der exponentiell temperaturabhängigen Stoßwahrscheinlichkeit der Moleküle und immer mehr von den makrokinetischen Transportvorgängen bestimmt. Die dann den weiteren Reaktionsablauf bestimmenden Schritte werden häufig als porendiffusions- und grenzschichtdiffusionsbestimmt beschrieben. u.a. von [2], [3], [4], [29].

Bei der Porendiffusion führen Konzentrations- und Temperaturgradienten innerhalb des Brennstoffes zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten als bei frei zugänglichen Oberflächen. Gemeinsam mit den Sorptionsvorgängen kann dafür eine effektive Porennutzung mit dem Porennutzungsgrad beschrieben werden, u.a. [3], [4], [33]. Der Porennutzungsgrad gibt das Verhältnis von wirklichem Reaktionsumsatz zu dem Reaktionsumsatz wieder, der eintreten würde, wenn keine Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Korn bestünden. In dem Porennutzungs-

grad sollen auch Diffusionseinflüsse im sogenannten Knudsenbereich, in dem das Verhältnis von Porengröße zur freien Weglänge der Moleküle kleiner als ca. 100 ist und der Einfluß des Stephan-Stromes berücksichtigt werden [8].

Mit weiterer Temperaturerhöhung wird der Reaktionswiderstand in der hydrodynamischen Brennstoffgrenzschicht gegenüber den inneren Transport- und Reaktionsvorgängen so groß, daß die Grenzschichtdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird.

Bisherige Veröffentlichungen zum Verbrennungsablauf behandeln meist spezifische und idealisierte Einzelprobleme. Mit den nachfolgend aufgeführten Vereinfachungen wird häufig gearbeitet:

- Einzelkorn- und Gleichkornverbrennung mit ebener Oberfläche,
- porenfreier und monomerer Brennstoff,
- konstante Temperatur und Sauerstoffkonzentration über den Ausbrand,
- niedrigere Aufheizgeschwindigkeiten,
- turbulente Mischung,
- Verwendung von Reaktionsdaten (z.B. Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie) aus nicht relevanten Untersuchungen.

Veröffentlichungen, die mit einigen Vereinfachungen arbeiten, können dennoch wertvolle Stützen zur theoretischen Beschreibung des Verbrennungsablaufes sein, z.B. [2], [3], [4], [29], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich jedoch nur teilweise auf technische Feuerungsbedingungen übertragen.

Mit der Verbrennung von entgasenden festen Brennstoffen beschäftigt sich eine große Zahl von Arbeiten, u.a. [29], [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48], [49]. Die Arbeiten beschreiben experimentelle Ergebnisse und Abschätzungen des Einflusses der flüchtigen Bestandteile auf den Verbrennungsablauf. Weiterhin existieren Arbeiten, die sich nur mit dem Einzelvorgang der Pyrolyse beschäftigen, z.B. [23], [25], [26], [50], [51], [52], [53].

3.3 Grundlagen zum Verbrennungsablauf fester Brennstoffe

3.3.1 Einflußgrößen auf den Verbrennungsablauf

3.3.1.1 Reaktionsordnung

Für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung von festen Brennstoffen kann mit großer Vereinfachung

$$-\frac{dC}{dt} = \bar{K} \cdot C_O^{n_O} \cdot C_B^{n_B} \qquad (3.1)$$

gesetzt werden.

Die Reaktionsordnungen n werden von den meisten Autoren in allen Reaktionsbereichen mit $n_O = 1$ für den Sauerstoff und mit $n_B = 0$ für den Brennstoff angenommen.

Einigkeit besteht darin, daß aufgrund eines erheblichen Überschusses an Brennstoffmolekülen am Reaktionsort die Reaktionsordnung des festen Brennstoffes in guter Näherung gegen Null geht.

Demgegenüber wird die Konzentrationsabhängigkeit des Sauerstoffes sehr kontrovers diskutiert. Im allgemeinen wird die Reaktionsordnung aus Messungen bei unterschiedlichen O_2-Konzentrationen bestimmt. Andere Verfahren, wie z.B. die statistische Ableitung aus Konzentrationsgradienten, werden von van Heek und Jüntgen [35] beschrieben. Traustel [54] rechtfertigt die Annahme der Reaktion 1. Ordnung mit den analogen Beziehungen aus der

Wärmeübertragung, was jedoch nur für den Bereich der Grenzschichtdiffusion gültig ist. Tu [2] weist aufgrund von Meßwerten im Poren- und Grenzschichtdiffusionsgebiet nach, daß die Reaktionsordnung $n_O = 1$ ist. Smith [36] gibt eine Änderung der Reaktionsordnung zwischen $n_O = 0$ und $n_O = 1$ mit dem O_2-Gehalt ohne einen Nachweis an. Essenhigh [39] behauptet, daß im rein kinetischen Bereich $n_O = 0$, im Porendiffusionsbereich $n_O = 1/2$ und im Bereich der Grenzschichtdiffusion $n_O = 1$ ist und erklärt die Desorption zur geschwindigkeitsbestimmenden Größe.

3.3.1.2 Primäres Reaktionsprodukt und Brennstofftemperatur

Als primäres Reaktionsprodukt, d.h. das Produkt, welches unmittelbar an der Reaktionsfläche existiert, wird übereinstimmend Kohlenmonoxid angesehen. Für das Konzentrationsverhältnis der Reaktionsprodukte CO/CO_2 wird in [3] eine exponentielle Temperaturabhängigkeit im Temperaturbereich von 700 K bis 1200 K angegeben:

$$CO/CO_2 = 10^{3,4} \exp(-6240/T) \qquad (3.2)$$

Die maßgeblichen Bruttoreaktionen an der Oberfläche sind nach Wicke et al. [4] .

Für die Verbrennung

$$C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO \qquad (3.3)$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad (3.4)$$

Für die Vergasung

$$C + CO_2 \longrightarrow 2\ CO \qquad (3.5)$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad (3.6)$$

Für die Gasphasenreaktion

$$CO + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons CO_2 \qquad (3.7)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (3.8)$$

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons H_2O \qquad (3.9)$$

Während für die Ermittlung der Oberflächentemperatur die Gleichung (3.3) maßgeblich ist, wird für die Gesamtwärmebilanz die zweite Reaktion nach Gleichung (3.4) herangezogen [55]. Die Partikeltemperatur berechnet man aus folgender Energiebilanz:

$$\frac{d}{dt}\,(m_p \cdot c_p \cdot T_p) = \dot{Q}_R \cdot A_R - \dot{Q}_K \cdot A_K - \dot{Q}_{St} \cdot A_{St} \qquad (3.10)$$

Mit Hilfe der veränderlicher Einzelgrößen kann die jeweilige Korntemperatur T_p ermittelt werden.

Die einzelnen Glieder auf der rechten Seite von Gleichung (3.10) haben folgende Bedeutung:

$\dot{Q}_R \cdot A_R \hat{=}$ wirksame Wärmeaufnahme aufgrund der chemischen Reaktion KJ/h

$\dot{Q}_K \cdot A_K \hat{=}$ wirksame Wärmeabgabe aufgrund des konvektiven Austausches KJ/h

$\dot{Q}_{St} \cdot A_{St} \hat{=}$ wirksame Wärmeabgabe aufgrund der Strahlungswärme KJ/h.

Bei Berechnungen hat sich gezeigt, daß für Korngrößen kleiner 100 µm und Temperaturgradienten von 10^2 - 10^4 K/s die Partikel mit der Gastemperatur im Gleichgewicht sind, bevor nennenswerte Umsetzungen stattfinden können [48], [56]. Für Partikel größer als 200 - 300 µm ergibt sich insbesondere bei niedrigen Wärmeübergangszahlen in der Grenzschicht (d.h. Nu = 2)

ein verzögerter Temperaturanstieg, der danach zu einer Übertemperatur führt und sich nur langsam wieder der Gastemperatur angleicht [45]. Bei allen Berechnungen wird keine Relativbewegung zwischen Partikel und Gas berücksichtigt. Als einziges primäres Reaktionsprodukt wird CO vorausgesetzt.

Da die Partikeltemperatur wesentlich in die Bestimmung von Reaktionsdaten, wie z.B. Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor eingeht, werden mit Hilfe möglichst aller einflußnehmender Meßdaten die Temperaturdifferenzen zwischen Gas und Korn berechnet.

Ausgangspunkt der Berechnung ist die Gleichung (3.10). Für $A_{St} = A_R = A_K$ wird die Wärmebilanz im quasi-stationären Zustand:

$$(T_w^4 - T_p^4) \cdot \bar{\varepsilon} \cdot \sigma + \tilde{K}_B \cdot \Delta H_R \cdot C_O = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} (T_p - T_g) \qquad (3.11)$$

Die am Partikel frei werdende Wärme ist abhängig von dem primären Reaktionsprodukt. Nach Gleichung (3.2) muß im Niedertemperaturbereich mit einem Reaktionswärmeanteil aus der Kohlendioxidbildung gerechnet werden, wodurch insbesondere in der Anfangsphase der Oxidation große Partikel schnell an die Gastemperatur angeglichen werden.

Ein bedeutender Einfluß auf die Korntemperatur geht auch von dem Konvektionsterm aus. Anhand einiger Meßwerte und einer Bilanz für die Partikelbewegung wird im folgenden nachgeprüft, ob eine nennenswerte Relativbewegung besteht, so daß für technische Anwendungsfälle mit Nu > 2 gerechnet werden müßte. Das würde sich in einer Verringerung der Temperaturdifferenz zwischen den Partikeln und dem umgebenden Gas auswirken.

Die instationäre horizontale Partikelbewegung für das Einzelkorn wird beschrieben durch die Bilanz zwischen Schwerkraft, Auftriebskraft, Widerstands- und Trägheitskraft [57].

$$F_G - F_A + F_W + F_T = 0 \qquad (3.12)$$

Für $F_G - F_A \ll F_W$ wird $F_W = - F_T$, d.h.

$$C_W \cdot \frac{\rho_g}{2} \cdot u_r \cdot |u_r| \frac{d^2 \cdot \pi}{4} = \frac{du_p}{dt} \cdot \rho_p \cdot \frac{d^3 \cdot \pi}{6} \qquad (3.13)$$

Der Widerstandsbeiwert C_W ist in Bild (3.1) für unterschiedlich geformte Feststoffpartikel gezeigt. Die Meßwerte für Kugeln und Zylinder nach [57] wurden ohne den Einfluß der Reaktion erhalten.

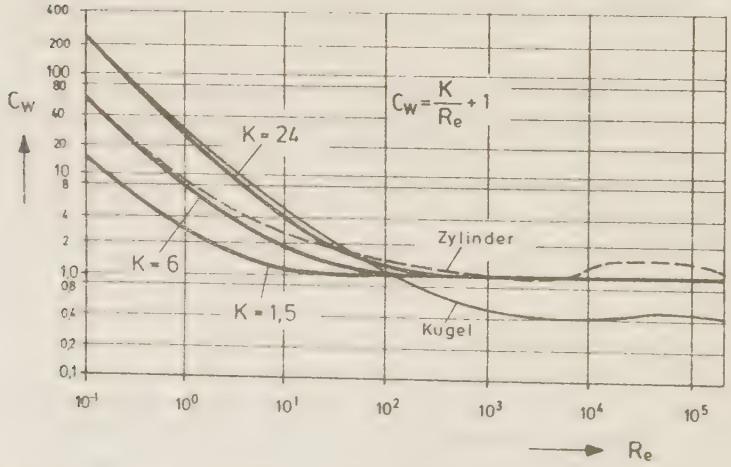


BILD 3.1 : WIDERSTANDSBEIWERT ALS FUNKTION DER KORNGEOMETRIE UND DER REYNOLDSZAHL

Abweichungen von den gezeigten Profilen treten aus den folgenden Gründen auf:

- die Form der unverbrannten Partikel ist sehr zerklüftet, so daß auch bei kleinen Reynoldszahlen mit erhöhter Turbulenz zu rechnen ist. Somit ist davon auszugehen, daß sich die Zylinderwerte des Widerstandsbeiwertes C_W an den tatsächlichen Verlauf besser annähern als die Kugelwerte.

- Während des Reaktionsablaufes kommt es jedoch infolge von Schmelz- und Sinterprozessen zur Rundung der Partikel und zu Gasaustritten an der Oberfläche.

Es wird daher angenommen, daß die Widerstandsverminderung aufgrund der eintretenden Teilchenrundungen von entgegengesetzten Auswirkungen der Entgasung aufgehoben wird und der Widerstandsbeiwert nach der Gleichung

$$C_W = \frac{K}{Re} + 1 \qquad (3.14)$$

mit K = 6 in guter Näherung an das tatsächliche Profil im Bereich von $10^{-1} < Re < 10^5$ beschrieben werden kann. (Bild 3.1). Damit ist Gleichung (3.13) analytisch lösbar.

Mit

$$a = \frac{3}{4} \frac{\rho_g}{\rho_p \cdot d_p} \qquad (3.15)$$

und

$$b = \frac{3}{4} \frac{\nu_g \cdot \rho_g}{\rho_p \cdot d_p^2} K \qquad (3.16)$$

wird Gleichung (3.13)

$$a \cdot u^2_r + b \cdot u_r = - \frac{du_r}{dt} \qquad (3.17)$$

Die Integration dieser Gleichung und die Berücksichtigung eines endlichen Zeitintervalls führt zu

$$(u_r)_x = \frac{\exp - (\Delta t \cdot b)}{\frac{a}{b} [1 - \exp -(\Delta t \cdot b)] + \left(\frac{1}{u_r}\right)_{x-1}} \qquad (3.18)$$

Das mit den Meßwerten der Flamme P8 (Tabelle A 5.1)* und K = 6 berechnete Geschwindigkeitsprofil für Partikel von 40 µm Größe ist in Bild 5.1 (Abschnitt 5) gemeinsam mit der Gasgeschwindigkeit dargestellt. Es ist deutlich gezeigt, daß auch bei den kleinen Partikeln von 40 µm Korngröße bis zu ca. 1,5 m Brennerabstand eine Relativbewegung besteht.

Mit den berechneten Relativgeschwindigkeiten kann die Nußelt-Kennzahl für den konvektiven Wärmeaustausch berechnet werden. Nach Gröber, Erk, Grigull [58] ist

$$Nu = 2 + 0{,}6\ Re^{0{,}5} \cdot Pr^{0{,}33} \qquad (3.19)$$

In Bild 3.2 sind die mit den Meßwerten für Flamme P8 (Tabelle A 5.1) und den Gleichungen (3.18), (3.19) berechneten Nu-Zahlen gezeigt. Im Anfangsbereich sind die Nu-Zahlen erheblich größer als der häufig angenommene Wert von Nu = 2.

Die Verteilung der Reaktionswärmen $H(CO, CO_2)$ wurde aus Gleichung (3.2) berechnet und in Bild 3.2 dargestellt. Es ergibt sich im Anfangsbereich bis etwa 1 m Brennerabstand ein erheblicher Einfluß des Reaktionswärmeanteils der vollständigen Oxidation (Gleichung 3.4).

---

* Die Bezeichnung A bei Tabellen und Bildern weist auf den Anhang hin.

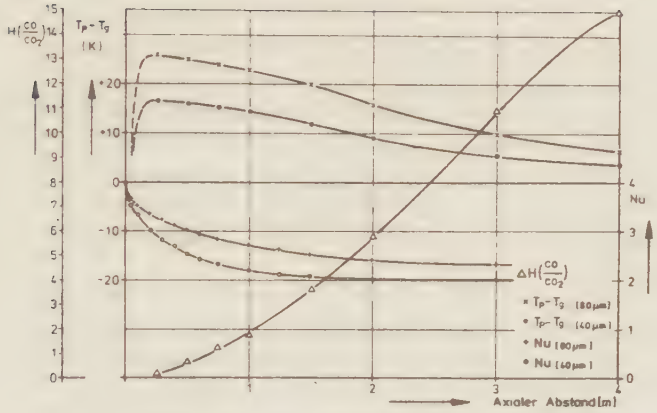


BILD 3.2 : WÄRMEÜBERTRAGUNG AM PARTIKEL

Die ebenfalls in Bild 3.2 dargestellte Temperaturdifferenz zwischen Partikeln und Gas wurde aus Gleichung (3.11) mit den folgenden Voraussetzungen und Annahmen berechnet:

- Es werden quasi-stationäre Abläufe betrachtet,
- die Wärmekapazität der Partikel ist vernachlässigbar klein,
- graue Strahlung mit $\bar{\varepsilon} = 0{,}7$ (Meßwert) herrscht vor,
- Streuung der Strahlung an Partikeln und Gasstrahlung sind vernachlässigbar,
- die Verteilung des primären Reaktionsproduktes wird berücksichtigt,
- die Relativbewegung zwischen Gas und Feststoff wird

- die Reaktions- und Stoffdaten sind aus [5] entnommen.

Aus der Berechnung ergibt sich, daß im Anfangsbereich der Strahlungseinfluß die entscheidende Rolle spielt und daß mit weiterem Ablauf der Reaktionswärmeeinfluß dominiert. Die Temperaturunterschiede von maximal 17 und 26 K erlauben die Verwendung der gemessenen Gastemperatur, da trotz der Verwendung von Meßwerten Unsicherheiten bei lokalen Größen nicht auszuschließen sind.

Außerdem ergab die Berechnung der Temperaturverteilung im Partikal nach der Gleichung für die instationäre Wärmeleitung eine maximale Temperaturdifferenz von 4 K bei einer Oberflächentemperatur von 1500 K und d = 80 µm, so daß auch von einheitlicher Temperatur im Korn ausgegangen werden kann.

3.3.1.3 Kornstruktur

Die Kornstruktur mit ihren meßbaren Einzelgrößen Oberfläche, Korngröße, Korngrößenverteilung und Dichte nimmt Einfluß auf alle Bereiche des Verbrennungsablaufes [4], [5]. Dabei spielt die Änderung dieser Größen während des Verbrennungsablaufes eine entscheidende Rolle. Eine Schlüsselstellung hat die Oberfläche. Während sich die Fehler bei der Messung der Korngrößenverteilung sowie der Dichte in Grenzen halten, ist die Ermittlung der reaktionstechnisch repräsentativen Oberfläche weitaus schwieriger.

Die idealisierte äußere massenspezifische Oberfläche läßt sich aus der Rückstandskurve mittels grafischer

Integration berechnen:

$$S_a = \frac{A_a}{m} = \int_0^R \frac{6}{\rho_1 \cdot d_1} \, d\, R_1^* \qquad (3.20)$$

Der Rückstand R^* läßt sich nach einer Rosin-Rammler-Funktion beschreiben:

$$R^* = \exp - \left(\frac{d}{d_{0,37}} \right)^{n^*} \qquad (3.21)$$

Als gesamte Oberfläche wird häufig die durch Stickstoffadsorption nach der BET-Methode ermittelte spezifische Oberfläche verwendet. Der Nachteil dieser Methode ist, daß bei der Messung kleinere Moleküle mit geringerer Beweglichkeit benutzt werden, als während der Verbrennungsreaktion. Spencer [59] behauptet, daß der Inertanteil des Brennstoffes nutzbare Fläche vortäuscht. Wird zur Sorption anstelle des flüssigen Stickstoffes Kohlendioxid oder Xenon verwendet, so zeigen die Meßwerte eine noch größere Oberfläche [46], [60]. Dies ist im wesentlichen durch den Moleküleaufbau verursacht. Spencer [59] gelangt zu der Auffassung, daß die Oberfläche besser mit der Quecksilberporosimetrie meßbar ist. Bei der Quecksilberporosimetrie fließt Hg unter Druck in feine Poren ($\tilde{>}$ 100 A°), und das Porenvolumen wird mittels Dichteänderung ermittelt. Der Nachteil ist dabei ebenfalls, daß die Reaktionsbedingungen nicht berücksichtigt werden. Außerdem sind zur Oberflächenermittlung die Oberflächenspannung und der Benetzungswinkel des Hg notwendig. Diese Daten sind jedoch nur für idealisierte Fälle, wie reines Hg und ebene Wände, bekannt.

Aus mikroskopischen Beobachtungen von Kohle leiten Sommer und Peters [37] eine gesamte Oberfläche von ca. vier-

facher äußerer Oberfläche ab. Ein konstanter Faktor von 1 bis 10 wird in vielen Berechnungen verwendet. Er gibt den Reaktionsablauf nicht richtig wieder, da z.B. die Änderungen der Oberfläche mit dem Verbrennungsablauf nicht berücksichtigt werden [61], [62]. Im übrigen bedeutet ein unrichtiger Faktor, welcher Berechnungsergebnisse den Meßwerten anpaßt, daß andere Einflußgrößen unberücksichtigt bleiben.

3.3.1.4 Inerte Bestandteile

Neben den brennbaren Bestandteilen enthalten feste Brennstoffe mengenmäßig bedeutende Anteile an Wasser und Asche.

Von der im Brennstoff enthaltenen Asche wird im allgemeinen ein inhibitierender Einfluß erwartet. Lediglich im Bereich niedriger Temperaturen kann von der heterogenen Reaktion ein katalytischer Einfluß erwartet werden, falls die Katalysatormasse (z.B. Fe-Komponenten) ausreichend und gleichmäßig fein verteilt ist [3]. Peters [29] behauptet, daß der Porendiffusionsbereich bei hohen Aschegehalten stark unterdrückt wird und somit eine geringere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Temperatur zu erwarten ist.

Dem Wassergehalt im Brennstoff wird ebenfalls eine Beeinträchtigung der Reaktionsgeschwindigkeit zugeordnet, wie es aus einer Bilanz der Bruttoumsetzung thermodynamisch zu erwarten ist. Nach eigenen Beobachtungen [63] ist eine katalytische Wirkung im Reaktionsablauf möglich. Dabei erscheint die Spaltung von Wasserdampf in H- und OH-Radikale, die an den Oberflächen

chemisorbieren, denkbar. Als weiterer Ablauf wird die Reaktion der zwei chemisorbierten Zwischenprodukte zu CO und H_2 möglich [3], [30].

3.3.1.5 Flüchtige Bestandteile

Der Zusammenhang zwischen Kohlenstoff- und Flüchtigengehalt ist aus der statistischen Bewertung von Brennstoffeigenschaften bekannt [16]. Für einige Kohlen kennt man die Zusammensetzung der entgasten flüchtigen Bestandteile, wie sie aus der Schwelung und Verkokung erhalten wurden [12]. Aufgrund komplizierter Einzeleinflüsse auf die Entgasung (z.B. Kohleart, Aufheizgeschwindigkeit, Temperatur, umgebende Atmosphäre) kann eine durch den Verbrennungsablauf beeinflußte Zusammensetzung nur abgeschätzt werden.

Eine detaillierte Untersuchung der durch Pyrolyse ausgetriebenen Produkte wurde von Solomon [26] bei langsamer Aufheizung (600 °C/s) ausgeführt. In dieser Arbeit wurde für alle der 13 untersuchten Kohlen Übereinstimmung im Vergasungsverlauf als Temperaturfunktion gefunden. Dadurch ist für alle diese Kohlen die Beschreibung des Reaktionsablaufes mit je einer Konstanten bei Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor für jeweils eines der sieben Entgasungsprodukte möglich.

Ein kritischer Punkt ist der Anteil des als flüchtiger Bestandteile ausgetriebenen Brennstoffes. Goldberg [46] hat für eine Kohle mit 37 % flüchtigen Bestandteilen (nach ISO-Standard) eine Erhöhung der tatsächlich ausgetriebenen flüchtigen Bestandteile um 60 % bei Verbrennungsbedingungen ermittelt. Untersuchungsergebnisse von Badzioch und Hawksley [64] zeigen, daß

dieser Unterschied sich leicht vergrößert, wenn der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen abnimmt. Dieses Ergebstimmt in der Tendenz mit den von Goldberg [46] überein. Neben der Brennstoffalterung werden für den effektiven Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in [46] als die Haupteinflußgrößen genannt:

- Temperatur,
- Aufheizgeschwindigkeit,
- Brennstoffkonzentration,
- Korngröße und Kornstruktur.

3.3.1.6 Aufheizgeschwindigkeit und Zündung

Neben Brennstoffzusammensetzung und -struktur ist die Aufheizgeschwindigkeit eine ausschlaggebende Größe für die Zündung [42], [50]. Als Größenordnung wird für Kohlenstaubfeuerungen ca. 10^4 - 10^6 K/s angegeben. Es wird deutlich, daß bei großen Aufheizgeschwindigkeiten ein erheblicher Anteil an heterogener Reaktion stattfinden kann, bevor die ausgetriebenen flüchtigen Bestandteile verbrennen [41], [42], [65]. Das Gleichgewicht zwischen homogener und heterogener Reaktion verschiebt sich mit abnehmender Partikelgröße zur heterogenen Zündung [42], [46], [48],[66], wobei für gashaltige Brennstoffe ein paralleler Verbrennungsablauf der gasförmigen und festen Brennstoffanteile mit unterschiedlicher Geschwindigkeit beobachtet wird [56], [67].

Peters [29] weist experimentell nach, daß bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten die Zündung von den ausgetriebenen, flüchtigen Verbrennlichen bestimmt wird. In der Arbeit von Stalherm [42] werden kleine Korndurchmesser und hohe Aufheizgeschwindigkeiten als Ursache der Feststoffreaktion angegeben.

3.3.2 Beschreibung des Verbrennungsablaufes

Die Verbrennung des festen Brennstoffes wird häufig vereinfacht in drei Reaktionsabschnitte unterteilt, wobei die Unterteilung nur eine Vereinfachung der ineinander übergehenden Vorgänge ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K wird dabei in Abhängigkeit von der Partikeltemperatur nach der Arrhenius-Beziehung dargestellt (Bild 3.3).

$$\ln K = \ln k_o - \frac{E}{Rm \cdot T}$$

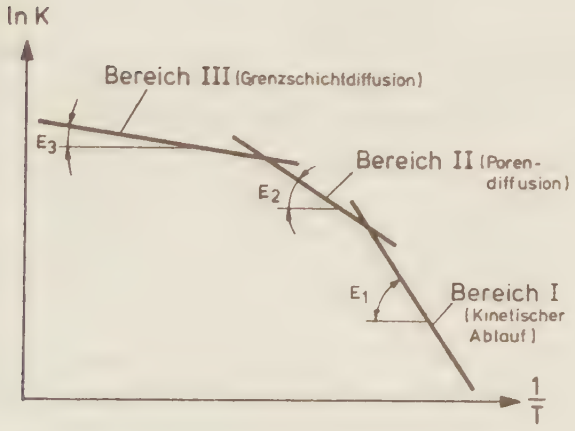


BILD 3.3 : REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTE UND AKTIVIERUNGSENERGIE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR

Aus den Steigungen E_i der Teilbereiche "i" (i = 1,2,3) in Bild 3.3 ergeben sich die effektiven Aktivierungsenergien. Häufig wird zusätzlich zwischen den Bereichen I/II und II/III ein Übergangsbereich angegeben, u.a. [3], [4].

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante setzt sich dabei aus den einzelnen effektiven Geschwindigkeitskoeffizienten für Reaktion, Porendiffusion und Grenzschichtdiffusion zusammen:

$$\bar{K} = \frac{1}{\frac{1}{K_R} + \frac{1}{K_{PD}} + \frac{1}{K_{GD}}} \tag{3.23}$$

oder, bei Kombination von K_R und K_{PD}

$$\bar{K} = \frac{1}{\frac{1}{K_{RD}} + \frac{1}{K_{GD}}} \tag{3.24}$$

Aus diesen Ansätzen wird ersichtlich, daß keine elementaren Abläufe berücksichtigt, sondern Ablaufmechanismen unter makroskopischen Gesichtspunkten erfaßt werden.

Die häufig benutzte Unterteilung der Reaktions- und Transportvorgänge an äußerer und innerer Oberfläche für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dC}{dt} = K_R \cdot C_O + K_{PD} \cdot \eta_p \cdot C_O \tag{3.25}$$

ist eine physikalisch und meßtechnisch unbrauchbare Beschreibungsmethode. Sie kann ersetzt werden durch die folgende Beziehung mit effektiven Größen:

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot \eta_p \cdot C_O \tag{3.26}$$

In Analogie zum Wärmeaustausch wird zur Beschreibung der Grenzschichtdiffusion eine einstufige Grenzschicht vorausgesetzt.

Man erhält demnach für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dC}{dt} = K_{GD} \, (C_{Og} - C_O) \tag{3.27}$$

Die Kopplung von Gleichung (3.26) und (3.27) ergibt:

$$- \frac{dC}{dt} = \frac{C_{Og}}{\frac{1}{K \cdot \eta_p} + \frac{1}{K_{GD}}} \qquad (3.28)$$

K kann nach dem Arrheniusansatz in Gleichung (3.22) bestimmt werden. Die Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (3.24) kann auch mit Gleichung (3.28) verknüpft werden durch:

$$K \cdot \eta_p = K_{RD} \qquad (3.29)$$

Somit wird

$$- \frac{dC}{dt} = \frac{C_{Og}}{\frac{1}{K_{RD}} + \frac{1}{K_{GD}}} \qquad (3.28a)$$

$$- \frac{dC}{dt} = \bar{K} \cdot C_{Og}$$

K_{GD} wird in Analogie zum konvektiven Wärmeaustausch bestimmt.

Es ist nämlich:

$$Sh = \frac{K_{GD} \cdot d}{D_e} \qquad (3.30)$$

$$Sh = 2 + 0{,}6 \cdot Re^{0{,}5} \cdot Sc^{0{,}33} \qquad (3.30a)$$

$$Re = \frac{d \cdot u_r}{\nu} \qquad (3.31)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_e} \qquad (3.32)$$

Geht die mit der Relativgeschwindigkeit gebildete Reynoldszahl gegen Null, so erhält man Sh = 2.

Der Porennutzungsgrad η_p wird abgeleitet aus der Stoffbilanz an der Partikeloberfläche.

$$D_e \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=o} = K_e \cdot C_o \cdot \frac{\bar{V}}{\bar{A}} \cdot \eta_p \qquad (3.33)$$

d.h.

Diffusionsstrom zum Reaktionsort = am Reaktionsort umgesetzter Stoff

Der Konzentrationsverlauf im Korn kann berechnet werden aus der Transportgleichung:

$$\frac{dC_i}{dt} = \text{div } D \text{ grad } C_i - K \cdot C_B^{n_B} \cdot C_i^{n_i} \qquad (3.34)$$

Für den eindimensionalen Fall und die Berücksichtigung der Sauerstoffkomponente vereinfacht sich Gleichung (3.34) zu:

$$\frac{dC}{dt} = D_e \frac{d^2C}{dx^2} - K_e \cdot C_B^{n_B} \cdot C \qquad (3.35)$$

Der Lösung dieser Differentialgleichung liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Stationäre Betrachtung,
- kein konvektiver Austausch,
- Diffusionstransport findet senkrecht zum Kern statt,
- Zusammenfassung der Diffusions- und Sorptionsgrößen in effektiven Transportgrößen, die innerhalb des Brennstoffkorns konstant sind,
- die Reaktionsordnung der festen Komponente $n_B = 0$, da sich im Korn die lokale Konzentration nicht ändert,

- die Reaktionsordnung der gasförmigen Komponente wird zu $n_O = 1$ normiert
- die Gleichungen sind von den Randbedingungen einer ebenen Platte bzw. einer Pore hergeleitet (Bild 3.4).

Die Randbedingungen sind:

1) $x = 0 \quad C = C_O$
2) $x = R \quad C = C_R$ und $\frac{dC}{dx} = 0$

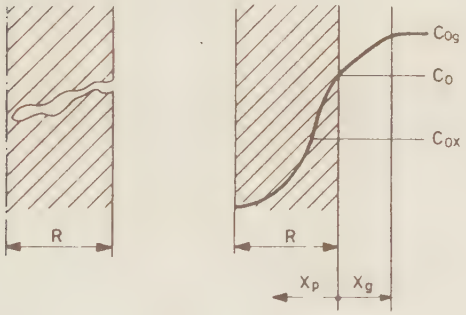


BILD 3.4 : RANDBEDINGUNGEN DES PARTIKELMODELLS

Als allgemeine Lösung der Gleichung (3.35) erhält man für das Konzentrationsprofil im Korn

$$C = \alpha_1 \exp (K_e/D_e)^{1/2} \cdot x + \alpha_2 \exp - (K_e/D_e)^{1/2} \cdot x \qquad (3.36)$$

Mit den o.g. Randbedingungen lautet die spezielle Lösung:

$$C=C_O \left[\frac{(\exp(\frac{K_e}{D_e})^{1/2} \cdot x) \cdot \cosh(\frac{K_e}{D_e})^{1/2} \cdot R - (\exp(\frac{K_e}{D_e})^{1/2} \cdot R) \cdot \sinh(\frac{K_e}{D_e})^{1/2} \cdot x}{\cosh(\frac{K_e}{D_e})^{1/2} \cdot R} \right] \tag{3.37}$$

oder nach Umformung:

$$C = C_O \frac{\cosh [(K_e/D_e)^{1/2} (R - x)]}{\cosh [(K_e/D_e)^{1/2} R]} \tag{3.38}$$

Nach Gleichung (3.38) kann ein Konzentrationsprofil im Korn abhängig von der Eindringtiefe x berechnet werden. Durch Einsetzen der Ableitung in Gleichung (3.33) kann man daraus den Porennutzungsgrad berechnen:

$$\eta_p = \frac{\sinh \left[(K_e/D_e)^{1/2} \cdot (R - x) \right]_{x = o}}{\cosh (K_e/D_e)^{1/2} \cdot R \quad (K_e/D_e)^{1/2} \cdot R} \tag{3.39}$$

und

$$\eta_p = \frac{\tanh [(K_e/D_e)^{1/2} \cdot R]}{(K_e/D_e)^{1/2} \cdot R} \tag{3.40}$$

Für die Geometrie einer Kugel wird der Porennutzungsgrad [3]:

$$\eta_{Ko} = \frac{3}{R(K_e/D_e)^{1/2}} \left[\frac{1}{\tanh[(K_e/D_e)^{1/2} \cdot R]} - \frac{1}{R(K_e/D_e)^{1/2}} \right] \tag{3.41}$$

Vergleicht man den Verlauf beider Nutzungsgrade in der folgenden Tabelle, so zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung bei den unterschiedlichen Geometrien.

$$\alpha = R (K_e/D_e)^{1/2} \tag{3.42}$$

α	0,01	0,1	0,7	2,0	4,0	20	100
η_p	1	0,997	0,863	0,482	0,250	0,050	0,01
η_{Ko}	1	0,994	0,792	0,417	0,229	0,049	0,01

Tabelle 3.1 Nutzungsgrade bei unterschiedlichen Korngeometrien

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird nach [5], [68] angegeben mit:

$$D_e = D_{eo} \cdot \left(\frac{T}{T_o}\right)^{1,75} \cdot \frac{P_o}{P} \qquad (3.43)$$

Die Reaktion an äußerer Oberfläche und im Korn wird häufig unter Annahme stationärer Bedingungen sowie mit effektiven Austauschgrößen zusammengefaßt [69], [70], [71], [72], [73], [74]. In den Arbeiten von Wen [69], [70] wird bei der Beschreibung des Verbrennungsablaufes mit einer stufenweisen Betrachtung durch schalenförmige, nach innen fortschreitende Reaktionszonen und verbleibender Aschezone gearbeitet (core-shrinking Modell in Bild 3.5). Mit Kopplung der zwei Stufen gelingt eine analytische Beschreibung für Reaktionen 1. Ordnung.

In einer kürzlich erschienen Arbeit von Groeneveld [75] konnte auch experimentell nachgewiesen werden, daß für die Holzvergasung das "core-shrinking"-Modell die gemessenen Profile nicht wiedergibt. Ebenso konnte für ein homogenes Modell (Reaktion und Diffusion im ganzen Korn mit molekularen Koeffizienten, d.h. lediglich stoffabhängig) keine Übereinstimmung erzielt werden. Die inhomogene Brennstoffstruktur und die mit dem Umsatz wachsenden "Transport- und Reaktionskanäle" im ganzen Korn

sind dafür verantwortlich, daß sich der Diffusionskoeffizient auch mit dem Umsatz verändert.

In einer phänomenologischen Beschreibung des Reaktionsablaufes bei der Verbrennung von Kohle und der Schadstoffentwicklung wird von Wendt [76] gefolgert, daß für den Feinkornumsatz die Grenzschichtdiffusion kein geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist und daß das "core-shrinking"-Modell nicht relevant angewendet werden kann.

Auf die Anwendung und Erweiterung der hergeleiteten Grundlagenbziehungen wird in Abschnitt 6 eingegangen.

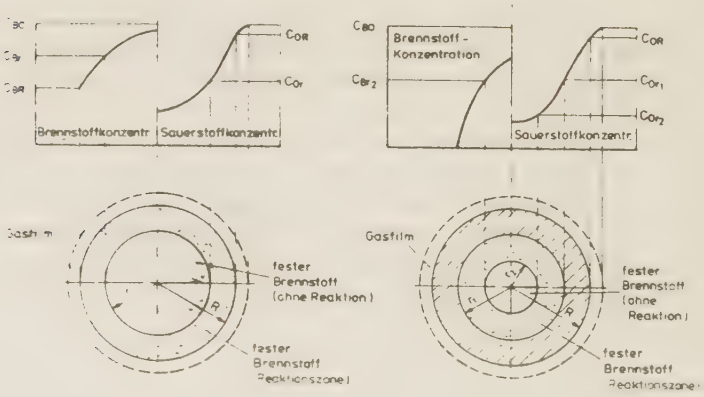


BILD 3.5 : PARTIKELMODELL NACH WEN

3.4 Der Verbrennungablauf in technischen Feuerungen

Der Verbrennungsablauf in einer technischen Feuerung wird geprägt durch eine beträchtliche Anzahl von zum Teil wechselseitig voneinander abhängigen Einflußgrößen und von Randbedingungen, die sich deutlich von idealisierten Versuchsbedingungen unterscheiden. Die wesentlichsten und häufigsten Abweichungen sind:

- Kein isothermer Ablauf,
- keine konstante Konzentration der Reaktanden,
- unterschiedliche und kompliziertere Strömungscharakteristik,
- Verwendung von technischem Brennstoff,
- schwierigere Meßmöglichkeiten.

Unter Berücksichtigung der erwähnten zusätzlichen Schwierigkeiten beinhaltet das Buch von Field [5] eine Vielzahl von technischen Beiträgen aus zum Teil eigenen experimentellen Untersuchungen.

Die Arbeit von Willmes [45] ist in Verbindung mit der Problematik der Heizflächenverschmutzung bei Kesselfeuerungen entstanden. Unter Verwendung von vereinfachten Annahmen für den Reaktionsablauf und der Berücksichtigung einer gegebenen Korngrößenverteilung wird der Ausbrandverlauf und die Feststofftemperatur für Braunkohle berechnet.

In einem vom Reaktionsablauf her gesehenen sehr vereinfachten einstufigen Ansatz werden von Richter [55] komplette Feuerungsberechnungen für Anthrazitflammen nach Versuchen der I.F.R.F. [77], [78] vorgeführt. Darin werden jedoch trotz der guten Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung keine allgemeingültigen Daten für

den Verbrennungsablauf von festen Brennstoffen erhalten, weil das Abbrandmodell den Reaktionsablauf nicht hinreichend beschreibt.

Weitere, auf Messungen in technischen Feuerungen basierenden Arbeiten sind bei den australischen Elektrizitätswerken SEC entstanden [48], [56], [79]. Die Arbeiten behandeln zum größten Teil Beiträge zur Modellierung von Wärmeübertragungsproblemen.

Der wesentlichste Teil aller experimentellen Arbeiten zur Verbrennung von festen Brennstoffen in technischen Feuerungen wird von der Internationalen Flammenforschung (I.F.R.F.) gestellt. Eine Übersicht wird von Michelfelder und Jacobs [80] gegeben. Zwei weiterführende Arbeiten zu der Problematik der Wärmeübertragung stammen von Hemsath [81] in eindimensionaler und von Hein [82] in dreidimensionaler Betrachtung.

3.5 Strömung und Wärmeaustausch

Außer dem hier behandelten Oxidationsablauf sind bei der Verbrennung fester Brennstoffe auch Vorgänge des Strömungs- und Mischungsverlaufes sowie des Wärmeaustausches ausschlaggebend.

Es ist ersichtlich, daß zwischen diesen Vorgängen eine Überlagerung und Rückkopplung stattfindet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige Veröffentlichungen zu obiger Thematik nur zur Übersicht dargestellt, wobei der Schwerpunkt auf Parallelstrahlsystemen liegt.

Für den Strömungs- und Wärmeübertragungsverlauf in Parallelstrahlsystemen wird eine ausführliche Darstellung in den Arbeiten von Field [5] und Smoot [9] veröffentlicht.

Von Kremer [83] wird die Erweiterung der Arbeit von Reichhard auf Fälle der Verbrennungstechnik, insbesondere der ungleichmäßigen Anfangsverteilungen von Impuls-, Wärme- und Massenströmungen durchgeführt. Eine analytische Lösung für ein Parallelstrahlsystem mit festen Brennstoffen bei unterschiedlicher Anfangsverteilung und komplexer Brenneraustrittsgeometrie wird mit Hilfe der Superposition von Lösungen für Elementarstrahlen gezeigt.

Für komplizierte turbulente, räumliche Strömungen, die auf analytischem Wege nicht lösbar sind, zeigt die Arbeit von Richter [55] einige numerische Berechnungsergebnisse des Strömungsverlaufs und der Wärmeübertragung.

3.6 Tabellarische Übersicht und Zusammenfassung der Literatur

Ein repräsentativer Querschnitt der sehr zahlreichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Verbrennung und Entgasung von festen Brennstoffen wird in den Tabellen 3.2 (Arbeiten mit überwiegend experimentellen Untersuchungen) und 3.3. (Arbeiten mit überwiegend theoretischen Untersuchungen) dargestellt.

Aus der Übersicht der experimentelien Arbeiten zeigt sich, daß nur wenige Untersuchungen mit technisch relevanten Randbedingungen ausgeführt wurden und hinreichende Meßdaten als Informationsquelle für die Berechnung des Verbrennungsauflaufes feinkörniger Brennstoffe nicht vorhanden sind.

Die theoretischen Arbeiten (Tabelle 3.3) beschreiben den chemisch-physikalischen Vorgang des Verbrennungsablaufes sehr vereinfacht (z.B. einstufiger Reaktionsablauf, Reaktion mit umsatzunabhängigen Transportkoeffizienten innerhalb des Brennstoffes) mit zum Teil erheblichem mathematischen Aufwand.

Für weitere Arbeiten wird es daher erforderlich, experimentelle Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen durchzuführen, um daraus eine überschaubare relevante Beschreibung des Verbrennungsablaufes von feinkörnigen Brennstoffen entwickeln zu können. Die auf dieser Basis erarbeiteten Beziehungen können als Ansätze zur Berechnung des Verbrennungsablaufes von festen Brennstoffen bei den in der Praxis vorherrschenden Bedingungen dienen.

LITERATUR-STELLE	ZIELSETZUNG	RANDBEDINGUNGEN	VERSUCHSBEDINGUNGEN	BRENNSTOFF	KORNGRÖSSE	SAUERSTOFF-GEHALT	TEMPERATUR	MESSUNGEN	VERWENDUNG DER ERGEBNISSE
	Grundlagen: Entgasung = GE Verbrennung = GV Spezielle Ziele: Feinkornverbrenng. = SF Schadstoffe = SE Kesselverschmutzg. = SV Reaktorberechng. = SB Zündung = SZ	Technische Feuerung: Parallelstrahlsyst. = TP Drallstrahlsystem = TD Idealisierte Systeme: Rührkessel = IK Rohrreaktor = IR	stationär: Brennstoffkonz. = SB Sauerstoffkonz. = SO Temperatur = ST instationär: Brennstoffkonz. = IB Sauerstoffkonz. = IO Temperatur = IT	Graphit/Kohlenstr. C Steinkohle = SK Braunkohle = BK Biomasse = B Koks = K Gehalte(wf-%) Asche = a Flüchtige = v	Anfangs-mittel-werte (µm)	(%)	(K)	Temperatur = T Konzentration = C Geschwindigkeit = u Umsatz = U Oberfläche = A Korngröße = d	Auslegungsdaten für Großanlagen = AG Verbrennungs-Vergasungsmodell = VM Parameterstudie = PS allgemeine Kenntniserweiterung = AK
2	GV	IK	SB, SO, ST	C	25000	3 - 21	900-1700	T, C, U	VM, PS, AK
10	GV, SF	IR	IB, JO, IT	SK $\begin{matrix} a = 5 - 20 \\ v = 10 - 35 \end{matrix}$	10 - 35	21	400-1600	T, C, U	VM, PS, AK
37	GV	IK	SB, SO, ST	SK $\begin{matrix} a = 5 - 15 \\ v = 10 - 35 \end{matrix}$	100-500	21	400- 500	T, C, U	PS, AK
38	GV	IK	SB, SO, ST	C,K $^{a = 5 - 20}$	60 -2000	21	500-100	T, C, U	VM, AK
39	GV, SF	IK	SB, SO, ST	C	12000	21 - 100	800-1500	T, C, U	PS, AK
42	GV, SZ	IK	SB, SO, ST	SK $\begin{matrix} a = 6 \\ v = 10 - 35 \end{matrix}$	60 -500	21	400-1700	T, U, C, d	PS, AK
43	GV, SF, SZ	TP	IB, IO, IT	SK $\begin{matrix} a = 5 - 20 \\ v = 20 - 60 \end{matrix}$	60 -150	0 - 21	700-1700	T, U, C, d	PS, AK
45	GV, SF, SV	TD	IB, IO, IT	BK $\begin{matrix} a = 5 \\ v = 60 \end{matrix}$	200-400	2 - 21	1000-1600	T, U, C	AG, VM, PS, AK
46	GV, SF	IK	SB, SO, ST	SK $\begin{matrix} a = 5 \\ v = 35 \end{matrix}$	50	7 - 21	800-1700	T, U, C	PS, AK
50	GE, GV, SZ	IR	IB, IO, IT	SK $\begin{matrix} a = 5 \\ v = 35 \end{matrix}$	40	21	400-1700	T, U, C	VM, PS, AK
64	GE	IR	SB, ST	SK $\begin{matrix} a = 2 - 20 \\ v = 10 - 40 \end{matrix}$	20 - 60	-	900-1300	T, U, C	VM, PS, AK
65	GE	IK	IB, IT	SK $\begin{matrix} a = 6 \\ v = 20 - 40 \end{matrix}$	40 -400	-	400-1400	T, U, C	VM, PS, AK
66	GV, GE, SZ	IR	IB, IT	SK $\begin{matrix} a = 6 \\ v = 35 \end{matrix}$	13 - 25	0 - 21	1000-2000	T, U, C	PS, AK
75	GE	Festbett	IB, IT	B	25000	-	1000-1200	T, U, C, d, A	VM, AG, AK
78	GV, SF, SK	TP	IB, IO, IT	SK $\begin{matrix} a = 6 \\ v = 10 \end{matrix}$	40	1 - 21	500-1900	T, U, u, C, d, A	VM, PS, AK
79	GV, SZ	IR	IB, IT, IO	SK $\begin{matrix} a = 6 \\ v = 10 \end{matrix}$	10 - 80	10 - 20	1400-2200	T, U, C, d	PS, AK
81	GV	TP	IB, IT, IO	SK $\begin{matrix} a = 5 - 25 \\ v = 7 - 35 \end{matrix}$	40	1 - 21	1400-1900	T, U, u, C, d, A	VM, PS, AK

TABELLE 3.2: ARBEITEN MIT ÜBERWIEGEND EXPERIMENTELLEN UNTERSUCHUNGEN

LITERATUR-STELLE	ZIELSETZUNG/ BERECHNUNG	REAKTIONSMODELL						BEMERKUNGEN
		BASIS	VORAUSSETZUNG	CHEM. MODELL		PHYS. MODELL		
	Parameterstudie = PS Reaktorauslegung = RA Schadstoffprodukt. = SR Wärmeübertragung = W Entgasungsablauf = EA Verbrennungsabl. = VA	Theorie = T Experiment = E	Brennstoff Graphit/Kohlenst. = C Steinkohle = SK Braunkohle = BK Koks = K Reaktionsbereich Kinetik = KR Porendiffusion = PD Grenzschichtdiff. = GD	Brennstoffunterteilg. - keine(1-Stufe) = 1S - Elemente = E - Gruppen = G Reaktionsablauf Parallelreaktion = PR Folgereaktion = FR Volumenreaktion = VR Oberflächenreakt. = OR	Reaktionsordnung - Sauerstoff = n_O - Brennstoff = n_B	Grenzschicht Aufbau n - Schichten = n-s (n= 1,2...) Transportkoeffizient als funkt.v. Schicht = S, Temperatur = T, Druck = P, Konzentration = C	Partikel Oberfläche - äußere = Aa - innere = Ai - gesamt = Ag Brennstoff = B Umsatz = U	Grobkorn = GK Feinkorn = FK
1	VA, W	T	SK, BK, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, T, C	Aa	FK
2	VA, PS	E, T	C, KR, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, T, C	Aa	GK
3	VA, PS	T	C, KR, PD, GD	1S, OR, VR	$n_O = n(1)$, $n_B = 0$	1-S, T, C	Ai,Aa, 1-S, T,C	
4	VA, EA, PS	T	SK, K, KR, PD, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, T, C	Ai,Aa, 1-S, T,C	
11	VA, PS	T	C, SK, KR, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, T, C	Aa	
23	EA	E, T	SK, BK, KR	G, VR	$n_B = 1$	-	-	
25	EA, PS, RA	T, E	SK, KR, PD, GD	G, PR, FR, VR	$n_B = 1$-2	1-S, T, C	1-S, T, C, U	FK
26	EA, PS	T, E	SK, BK, KR	G, PR, VR	$n_B = 1$	-	-	
29	VA	E, T	SK, KR, PD, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, T, C	Aa, 1-S, T,C	
34	VA, PS	E	C, KR, GD	1S, OR	$n_O = 0,1$ $n_B = 0$	1-S, T, C	Aa, 1-S, T, C	GK
35	VA, PS	E	SK, KR	1S, OR	$n_O = n(1)$, $n_B = 0$	-	Aa	
36	VA, PS	E, T	C, SK, BK, KR	1S, OR	$n_O = 0,5$-1, $n_B = 0$	-	Aa, Ag	
40	VA, PS	E, T	SK, KR, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, T, C	Aa	FK
44	VA	E, T	SK, KR, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, T, C	Aa	

TABELLE 3.3: ARBEITEN MIT ÜBERWIEGEND THEORETISCHEN UNTERSUCHUNGEN

LITERATUR-STELLE	ZIELSETZUNG / BERECHNUNG	REAKTIONSMODELL						BEMERKUNGEN
		BASIS	VORAUSSETZUNG	CHEM. MODELL		PHYS. MODELL		
	Parameterstudie = PS Reaktorauslegung = RA Schadstoffredukt.= SR Wärmeübertragung = W Entgasungsablauf = EA Verbrennungsabl. = VA	Theorie = T Experiment = E	Brennstoff Graphit/Kohlenst. = C Steinkohle = SK Braunkohle = BK Koks = K Reaktionsbereich Kinetik = KR Porendiffusion = PD Grenzschichtdiff.= GD	Brennstoffunterteilg. - keine (1-Stufe)= 1S - Elemente = E - Gruppen = G Reaktionsablauf Parallelreaktion = PR Folgereaktion = FR Volumenreaktion = VR Oberflächenreakt.= OR	Reaktionsordnung - Sauerstoff = n_O - Brennstoff = n_B	Grenzschicht Aufbau n - Schichten - n-s (n= 1,2...) Transportkoeffizient als Funkt.v. Schicht = S, Temperatur = T, Druck = P, Konzentration = C	Partikel Oberfläche - äußere = Aa - innere = Ai - gesamt = Ag Brennstoff= B Umsatz = U	Grobkorn = GK Feinkorn = FK
51	EA	E, T	SK, BK	G, VR	$n_B = 1$			Stat. Funktion für Aktivierungsenergie
53	EA	T, E	SK, K, KR	1S (G), PR, FR	$n_B = 1$		Aa	
55	PS, RA, W, VA	T	SK, K, KR, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, P, T, C	Aa, 1-S, P,T,C	
61	PS, VA	T	C, KR, PD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$		Aa, Ai	
69	PS, EA, VA	T	C, KR, PD, GD	2S, OR, VR	$n_O = n(1)$, $n_B = 1$	1-S, P, T, C	Ag, 2-S, P,T,C,U	
72	PS, RA, VA	E, T	SK, KR, GD	1S, OR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, P, T, C	Aa	
73	PS, GE	T	K, KR, PD, GD	E, OR	$n_B = 1$	1-S, P, T, C	Ag, 1-S, P,T,C	
74	PS, GE, VA	T	C, KR, GD	G, OR, VR, FR	$n_O = 1$, $n_B = 0$	1-S, P, T, C	Aa	
76	PS, SR, VA	T, E	C, SK, KR, PD, GD	G, OR, PR, FR	$n_O = 0,5-1$, $n_B = 0$	1-S, P, T, C	Aa, Ai	FK

TABELLE 3.3: ARBEITEN MIT ÜBERWIEGEND THEORETISCHEN UNTERSUCHUNGEN (FORTS.)

4. Experimentelle Untersuchungen

Die bisherigen Untersuchungen (s. Abschnitt 3) haben gezeigt, daß es bis heute keine allgemeingültige Beschreibung des Verbrennungsablaufes fester Brennstoffe gibt und dies scheinbar auch nicht möglich ist. Es ist aber möglich, Primärabläufe richtig zu beschreiben ohne sämtliche, voneinander abhängigen Sekundäreffekte zu kennen. Bedingung ist, daß die experimentellen Grundlagen, auf denen die Beschreibungen aufbauen, unter ähnlichen Randbedingungen in repräsentativen Verbrennungssystemen erhalten werden.

Geeignete Versuchsanlagen haben daher nachfolgende Mindestanforderungen zu erfüllen:

- Einhaltung von zeitlich konstanten Eintritts-, Austritts- und Feldgrößen,

- Anpassungsmöglichkeiten der Verbrennungsparameter (z.B. Temperatur, Mischung und Sauerstoffgehalt) an unterschiedliche Randbedingungen großtechnischer Anlagen,

- Meßmöglichkeiten aller abhängigen und unabhängigen Größen sowie deren Änderungen mit dem Reaktionsablauf.

Eine Versuchsfeuerung, die zumindest von den Randbedingungen her diese Voraussetzungen erfüllt, befindet sich bei der Internationalen Flammenforschungsgemeinschaft (IFRF) in IJmuiden/Niederlande.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden experimentellen Untersuchungen wurden zwischen 1977 und 1979 an dieser Versuchsanlage der IFRF innerhalb von drei Versuchsserien durchgeführt [63], [67], [84], [85]. In vorliegender Ar-

beit wurde im wesentlichen das experimentelle Material aus einer Versuchsserie verwendet, die in [84] ausführlich beschrieben wird.

Alle experimentellen Untersuchungen wurden mit den Randbedingungen für technische Feuerungen (Kessel- und Drehrohrfeuerung) an einer Brennkammer ausgeführt. Zur Annäherung an das jeweilige Feuerungssystem wurde entsprechend den vorgegebenen Randbedingungen die Brennkammer mit unterschiedlichen Brenner- und Wärmesenkenkonstruktionen ausgerüstet.

Die Hauptaufgabenstellungen bei den drei Versuchsserien waren:

- Verbrennung von Gasflammkohle mit Aschegehalten von 30 % und 6 % [63].

- Verbrennung von Mischkohle aus 2/3 Gasflammkohle und 1/3 Eßkohle sowie teilvergaste Kohle (Restkoks) mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen [67], [85].

- Verbrennung von Mischkohle aus 2/3 Gasflammkohle und 1/3 Eßkohle bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen [84].

Die in dieser Arbeit berücksichtigten Flammen und deren charakteristische Daten sind im Anhang in Tabelle A 4.1 zusammengefaßt.

4.1 Versuchsbedingungen und Versuchseinrichtungen

Die wesentlichsten Elemente der verwendeten Versuchseinrichtungen aus der letzten Versuchsreihe [84] zeigt das Blockschema in Bild A 4.1.

Zu Beginn der Versuchsdurchführung wurde die Feuerung durch Verbrennung von Erdgas auf das gewünschte Temperaturniveau erhitzt; danach wurde auf die Versorgung mit festem Brennstoff umgeschaltet. Repräsentative Messungen wurden ausgeführt, nachdem die instationäre Anfangsphase beendet war.

Falls im nachfolgenden Text nicht besonders erwähnt, bezieht sich die Beschreibung auf die letzte Versuchsserie [84].

4.1.1 Versorgungseinrichtungen

Die Brennstoffaufbereitung ist ein indirektes Aufbereitungssystem und besteht aus kombinierter Transport-Trocknungsanlage einschließlich der Vormahlung mittels Hammermühle sowie der Feinmahlung in einer Kugelmühle. Daran schließt sich eine Sichtung mit nachfolgender Abscheidung des Brennstoffes in ein Bunker-Wiegesystem sowie der Dosierung in eine pneumatische Fördereinrichtung an.

Das Kühlwasser verteilt sich auf die Wärmesenken in den Feuerungen und auf die Kühlmäntel der Meßsonden und Ofentüren.

Die Verbrennungsluft kann sowohl über einen indirekten Vorwärmer der Feuerung zugeführt werden, als auch zum Zwecke der Reduzierung der Sauerstoffkonzentration über eine Vorverbrennung mit nachgeschalteter Kühlung gefahren werden. Dazu wurde ein mit Erdgas gefeuerter Ofen mit 1,2 m x 1,2 m Querschnitt und 2 m Länge sowie ein nachgeschalteter Wasserrohrkühler verwendet.

4.1.2 Feuerung

Die Versuche wurden in dem in Bild A 4.2 dargestellten, horizontal gefeuerten Tunnelofen durchgeführt. Die lich-

ten Abmessungen des mit Feuerfestmaterial ausgekleideten Ofens sind ca. 2 m x 2 m im Querschnitt und ca. 6,25 m in der Länge. Die Brenneröffnung liegt in der Achse der Frontwand in Höhe der Kaminzuführungsleitung. An der Ofenseitenwand befinden sich schließbare Türen, die die Einbringung von Sonden zur Messung von Feldgrößen sowie die Flammenbeobachtung ermöglichen. Zur Annäherung an die Bedingungen der Großfeuerungen waren voneinander unabhängige, gleichmäßig über die Längsachse verteilte Wärmesenken montiert (Bild A 4.3). Der Wärmeentzug über die wassergekühlten Wärmesenken entsprach ca. 20 bis 50 % der eingebrachten Brennstoffwärme, so daß die Abgastemperatur ca. 1000 - 1100 °C betrug. Die Wandtemperaturen wurden mit Pt-PtRh-Thermoelementen gemessen.

Zur ständigen Kontrolle befinden sich am Ofenaustritt in der Kaminzuführungsleitung die in 4.2.1 beschriebenen Instrumente für die Messung der Abgaskonzentration sowie ein Absaugepyrometer für die Abgastemperatur.

Bei den jeweils in der Stirnwand angeordneten Brennern handelte es sich um den Typ des Drallstrahlbrenners "DSB" und des Parallelstrahlbrenners "PSB". Die jeweiligen Brennerdaten sind in Tabelle A 4.1 enthalten.

Die Drallstrahlbrenner sind schematisch in Bild A 4.4 dargestellt. Damit war es möglich, mittels einer stufenlos einstellbaren Beschaufelung die Drallzahl in der Sekundärluft über einen weiten Bereich zu verändern. Der eingestellte Drallgrad war das Minimum für ausreichende und optimale innere Rezirkulation ("kritischer Drall"). Ohne Berücksichtigung des statischen Drucks im Integral des Axialimpulses J^* lautet die Definition der Drallzahl:

$$S^* = \frac{M^*}{R \cdot J^*} \quad \text{tg} \qquad (4.1)$$

$$S^{\cdot} = \frac{2\pi \int \rho \cdot u_x \cdot u_{tg} \cdot r^2 \cdot dr}{2\pi R \int \rho \cdot u^2{}_x \cdot r \cdot dr} \qquad (4.2)$$

Die unter isothermen Bedingungen nach Gleichung (4.2) ermittelten Drallzahlen enthält Tabelle A 4.1.

Bild A 4.5 zeigt den Parallelstrahlbrenner, der eine von mehreren Einheiten einer Eckenfeuerung repräsentierte. Die Luft- bzw. Gasverteilung lag bei ca. 12 % Primärluft, ca. 3 % Umluft und ca. 43 % Ober- und Unterluft.

4.1.3 Brennstoffe

Alle in den Versuchsserien verwendeten Kohlen stammten von der Ruhr und waren mit ca. 9 % Wasser und Korngrößen von 2 mm bis 15 mm angeliefert worden. Die relevanten Korngrößenverteilungen der aufbereiteten Kohlen sind in Bild 4.1 gezeigt. Bei den in Tabelle A 4.2 angegebenen Daten der Brennstoffanalyse handelt es sich um mittlere Werte über den ganzen Korngrößenbereich.

Der in einer Versuchsreihe verwendete Restkoks (Tabelle A 4.2) wurde wegen der hohen Vorwärmtemperaturen (ca. 600 °C) mit angereichertem Gichtgas gefördert. Die Zusammensetzung des Gichtgases and des niederländischen Erdgases (Typ Pennzoil), das zum Aufheizen der Feuerung verwendet wurde, ist in Tabelle A 4.3 angegeben.

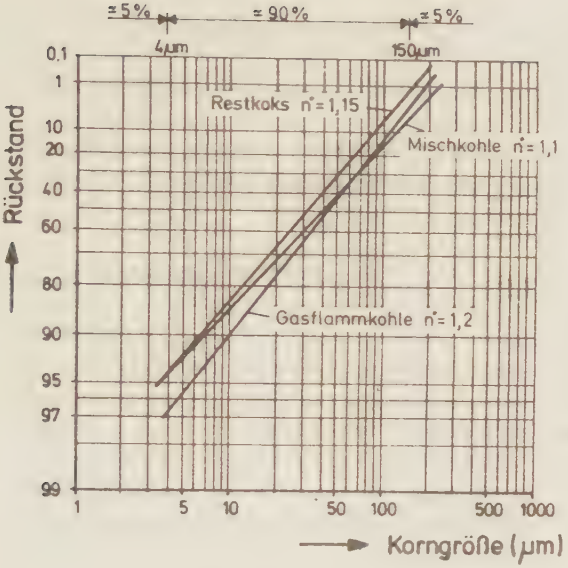


BILD 4.1 : KORNGRÖßENVERTEILUNGEN

4.2 Meßtechnik

Die für diese Untersuchungen ausgeführten Messungen lassen sich aufteilen in

- Messung von Ein- und Ausgangsgrößen,
- Messung von Feldgrößen innerhalb der Feuerung,
- Feststoffanalysen.

Eine umfassende Beschreibung der Meßtechnik liegt mehrfach vor [86], [87], so daß hier nur in Stichworten auf die bereits beschriebene Meßtechnik eingegangen wird.

4.2.1 Messung von Ein- und Ausgangsgrößen

Die Ein- und Ausgangsgrößen wurden mittels fest installierter Meßgeräte kontinuierlich und halbkontinuierlich kontrolliert und für eine bestimmte Einstellung konstant gehalten. Die Messungen und die Meßprinzipien sind im folgenden kurz aufgelistet:

- Luft- und Gasmassenströme sowie deren Temperaturen;
  Messung mit Meßblenden und Thermoelementen.

- Massenstrom des festen Brennstoffes;
  Messung mittels Bunkerwiegesystem mit zeitvariablem Integrationsintervall.

- Sauerstoffkonzentration;
  Mit Servomex-Sauerstoffmeßgerät auf der Grundlage von paramagnetischen Eigenschaften von O_2.

- Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentration;
  Messung der diskreten charakteristischen Absorptionsbanden mit Unor-Geräten.

- Stickstoffoxidkonzentration;
  Messung durch die bei der im Vakuum ablaufenden Reaktion von NO mit O_3 erzeugte Lumineszenz mit Thermo-Elektron NO/NO_x-Chemilumineszenz-Analysator.

- Schwefeldioxidkonzentration;
  Messung mit Thermo-Elektron Modell 40. Mit pulsierender UV-Strahlung werden SO_2-Moleküle angeregt und das proportional der SO_2-Konzentration emittierende Licht wird gemessen.

- Abgastemperatur;
  Messung mit Absaugethermoelement durch überwiegend konvektive Wärmeübertragung an die Lötperle.

- Wärmestromverteilung;
  Kalorimetrische Messung der Wärmeentnahme durch 11 voneinander unabhängige Wärmesenken.

- Wandtemperaturen;
  Messung mit Pt-PtRh-Thermoelementen.

4.2.2 Messungen von Feldgrößen

Die Messungen innerhalb der Feuerung wurden mit wasser- und dampfgekühlten Sonden ausgeführt. Die damit erfaßten Daten sind zeitliche und örtliche Mittelwerte. Im folgenden wird auf die wesentlichsten Messungen für den Verbrennungsablauf eingegangen. Eine Auflistung der insgesamt eingesetzten Meßtechnik sowie Hinweise auf ausführliche Beschreibungen sind in [63], [67] und [84] enthalten.

- Messung der Gastemperatur

  Von mehreren, bei der IFRF erprobten Meßinstrumenten zur Bestimmung der wahren Gastemperatur hat sich im Bereich von 400 bis 2000 K das Absaugethermometer als das repräsentativste erwiesen. Die Signaländerungsgeschwindigkeit beträgt ca. 1000 K/min, was bei dem in Bild A 4.6 gezeigten Gerät zu einer Verzögerung von ca. 2 min Dauer bei Anstieg von Raumtemperatur auf Maximaltemperatur führt.

  Zur Ausstattung des in einer wassergekühlten Sonde befestigten Meßkopfes gehören ein Pt-PtRh-Thermoelement, eine darüber gestülpte, geschlossene Schutzhülle aus Aluminiumoxid zur Verhinderung von Hochtemperaturkorrosion und zwei Silimanit Schutzrohre zur Eliminierung des Strahlungseinflusses.

Zwecks hinreichender Annäherung an die tatsächliche Temperatur ist ein hoher konvektiver Wärmeübergang erforderlich, was mit der Gasabsaugung durch die Ringspalte zwischen den Schutzrohren mit einer Gasgeschwindigkeit von $\geq$ 150 m/s erreicht wird.

- Messung der Gas- und Feststoffkonzentration

Mittels der in Bild A 4.7 gezeigten Absaugesonde wurden lokale Gas- und Feststoffkonzentrationen gemessen. Dabei mußten folgende wesentliche Bedingungen eingehalten werden:

a) Ungestörte Strömung bei der Probeaufnahme. Mögliche Störquellen sind die Sonde selbst und große Abweichungen von der isokinetischen Absaugung.

b) Abkühlen bzw. Einfrieren des Gas-Feststoffgemisches und dessen Trennung. Von außerordentlicher Wichtigkeit ist die momentane und gleichmäßige Abkühlung, da die Reaktionsgeschwindigkeit eine exponentielle Temperaturabhängigkeit hat.

c) Messung und Analyse des trockenen Gasvolumens auf gaschromatographischem Wege und mittels der vorher beschriebenen Geräte zur Abgasmessung. Dazu wurde der Gas-Feststoffstrom durch die beschriebene Absaugdüse eingesogen, gekühlt und in einem Sintermetallfilter bei weniger als 400 K getrennt. Der Gasstrom wurde weiter abgekühlt, so daß der enthaltene Wasserdampf im Kondensator sowie im nachgeschalteten Trocknungsmittel entfernt werden konnte.

- Messung der Strömungsgeschwindigkeit

Bei den staubbeladenen Flammen wurde die Gasgeschwindigkeit mit einem Prandtlschen Staurohr gemessen. Diese relativ einfache Meßtechnik kann für Parallelstrahlflammen ohne große Radialkomponenten und geringe Feststoffbeladungen als repräsentativ angesehen werden. Der Fehler infolge nicht vollständig senkrechter Anströmung ist gering (< 5 %)[86]. Mit der in IJmuiden installierten Messanlage, bestehend aus Sonde, Druckleitungen, Meßumformer und einer zeitvariablen Integrationsanlage mit Druckwerk, können Geschwindigkeiten über 3 m/s eindeutig gemessen werden. Problematisch ist die zum Teil hohe Feststoffkonzentration an der Meßstelle. Feststoffansätze an den Meßöffnungen können durch automatische Zwischenspülung mit Preßluft vermieden werden. Weniger überschaubar wird der Einfluß der Feststoffbeladung auf die Druckmessung, da die effektive Geschwindigkeit sich ergibt aus:

$$p_{ges} - p_{st} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot u^2 \qquad (4.3)$$

und

$$\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot u^2 = \frac{1}{2} \left(B_e^* \cdot u_p^2 + \rho_g \cdot u_g^2 \right) \qquad (4.4)$$

Es werden sowohl die Dichte als auch die Geschwindigkeit von der Feststoffbeladung beeinflußt. Die Berechnung der Geschwindigkeit in feststoffbeladenen Strömungen ist nur mit Hilfe von vereinfachten Annahmen möglich. Die entscheidende und fragwürdigste Annahme ist, daß die Axialkomponenten von Gas- und Feststoffgeschwindigkeit gleich groß sind, wobei dann lediglich die Dichteänderung zu berücksichtigen ist. Tatsächlich sind jedoch stark unterschiedliche Be-

schleunigungen beider Phasen in der Strömung mit hohen Feststoffkonzentrationen am Brenneraustritt vorhanden. Weil aber die Trägheitskräfte der Gasströmung sehr viel geringer als die der Feststoffströmung sind, wird $u_p < u_g$ (s. auch Abschnitt 3). Daher wurde bei dieser Arbeit die Geschwindigkeitsmessung ohne Feststoffbeladung unter isothermen Verhältnissen bei konstantem Impuls in der Sekundär- und Primärluft am Brenneraustritt ausgeführt und zur Geschwindigkeitsbestimmung mit den gemessenen Flammendaten für Temperatur und Konzentration umgerechnet.

4.2.3 Feststoffanalysen

Nach Entnahme der Feststoffproben an verschiedenen Punkten der Feuerung wurde der Feststoff analysiert. Für eine Auswahl der Proben wurden die nachfolgend aufgeführten Untersuchungen durchgeführt:

- Wassergehalt nach DIN 51 718,
- Flüchtige Bestandteile nach DIN 51 720,
- Aschegehalt nach DIN 51 719,
- Kohlenstoff nach DIN 51 721
- Wasserstoff nach DIN 51 721
- Schwefel nach DIN 51 724
- Stickstoff nach Kjeldahl DIN 51 722,
- Sauerstoff, als Differenz zu den anderen Elementen,
- Heizwert nach DIN 51 900,
- Korngrößenanalyse mittels Siebsätzen von 250 µm, 150 µm, 105 µm, 90 µm und 63 µm.

Außerdem wurden einige Korngrößenverteilungen mit dem Coulter Counter, einem elektronischen Teilchenzählgerät, gemessen. Das Meßprinzip beruht auf der Anzeige von Feldstörungen, die durch Feststoffteilchen verursacht werden, die sich in einem Elektrolyten zwischen einem Elektrodenpaar bewegen. Der Feldstörung propor-

tional sind das Volumen der Teilchen und die gezählte Teilchenzahl, so daß unter der Annahme der Kugelform die Korngrößen berechnet werden können. Ausführliche Beschreibungen enthält das Herstellerhandbuch [88].

- Korndichte mit der Pyknometermethode nach DIN 51 057.

- Spezifische Oberfläche.
  Die Feststoffoberflächen wurden auf zwei Arten ermittelt:

  a) Die äußere Oberfläche wurde mit Hilfe einer grafischen Integration unter Zugrundelegung der Korngrößenverteilung berechnet.

  b) Die gesamte Oberfläche wurde mittels der Stickstoffadsorption nach der BET-Methode mit einem Ströhlein-Areameter von Haul und Dümbgen [89] bestimmt. Obschon die Diffusion von N_2 bei 77 K sehr langsam erfolgt, da die Molekülgröße es kaum gestattet, in feinste Mikroporen zu diffundieren, kann bisher keine Methode genannt werden, die bezüglich des Reaktionsablaufs repräsentative Oberflächenwerte mißt. Die Hauptursache liegt in den mit den tatsächlichen Reaktionsbedingungen nicht übereinstimmenden Meßbedingungen. Ob die durchweg kleinere Oberfläche gegenüber der Messung mit CO_2 nachteilig ist, kann nicht nachgewiesen werden, da sich die Porenstruktur mit dem Reaktionsablauf verändert, weil feinere Poren in ihrer Zahl reduziert werden und größere Poren entstehen.

Zur visuellen Verfolgung des Reaktionsablaufes wurden einige Feststoffproben mit wachsendem Ausbrand unter dem Rasterelektronenmikroskop "REM" von Typ Cambridge [90] untersucht.

5. Experimentelle Ergebnisse

Aus der großen Zahl von Meßergebnissen, die alle in den Versuchsberichten [63], [84], [85] dokumentiert sind, werden nachfolgend die wesentlichsten den Verbrennungsablauf kennzeichnenden Ergebnisse wiedergegeben und diskutiert. Die den Eingabedaten zugeordneten Austrittswerte sind in Tabelle A 4.1 angegeben. Außerdem enthält Tabelle A 5.1 eine vollständige Wiedergabe aller Meßwerte von der als Hauptinformationsquelle gewählten Parallelstrahlflamme.

5.1 Strömungsverlauf

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilung primär zur Ermittlung der Verweilzeitverteilung und zur Abschätzung der Austauschvorgänge im brennernahen Bereich notwendig. Dazu wurde die Verteilung des dynamischen Drucks mit der vorher beschriebenen Meßtechnik unter isothermen und staubfreien Bedingungen gemessen. Zur Einhaltung der Ähnlichkeit zwischen den isothermen Messungen und den Strömungsverhältnissen in der Flamme wurde als relevante Größe der konstante Brenneraustrittsimpuls festgelegt. Die örtliche Strömungsgeschwindigkeit in der Flamme läßt sich umrechnen mit gemessener Temperatur und Gaskonzentration:

$$J^{\cdot} = \int \rho \cdot u^2 \cdot dA + \int p \, dA \qquad (5.1)$$

Bei ebener Verteilung des statischen Drucks und der Geschwindigkeit über den betrachteten Querschnitt wird

$$J^{\cdot}_{ij} = (\rho \cdot u^2 \cdot A)_{ij} \qquad (5.2)$$

Bei konstanten Integrationsintervallen ij kann daher gesetzt werden:

$$\rho \cdot u^2 \ (\vartheta_i, C_i) = \rho \cdot u^2 \ (\vartheta_j, C_j) \qquad (5.3)$$

und

$$u \ (\vartheta_j, C_j) = u \ (\vartheta_i, C_i) \sqrt{\frac{\rho(\vartheta_i, C_i)}{\rho(\vartheta_j, C_j)}} \qquad (5.4)$$

Aus Gleichung (5.4) wurden die in Bild 5.1 gezeigten Gasgeschwindigkeiten berechnet.

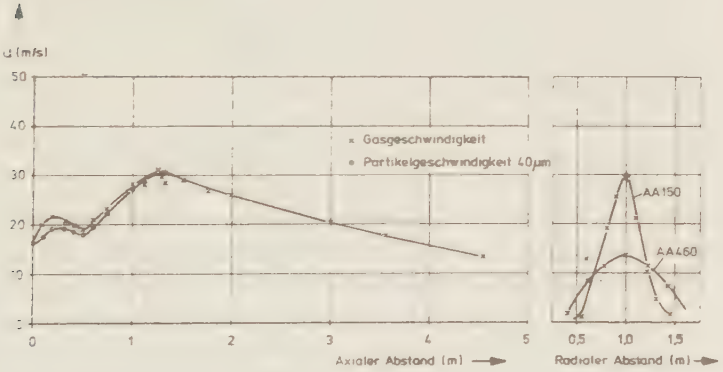


BILD 5.1: GESCHWINDIGKEITSVERTEILUNG VON FLAMME P8

Das axiale Gasgeschwindigkeitsprofil zeigt auch bei dem vorliegenden langsamen Reaktionsablauf im Anfangsbereich eine starke Beschleunigung der Gasströmung, die nach Erreichen des Maximums entsprechend der turbulenten Freistrahlströmung abnimmt. Infolge der nicht rotationssymmetrischen Lufteintritte in die Brennkammer kommt es im Kern der Strömung (Primärluft) durch Strahleinsaugungen aus der Sekundärluft (Ober- und Unterluft) zu einer Geschwindigkeitserhöhung, bis der wachsende Flammenquerschnitt (s. Radialprofile) diese kompensiert. Danach ist der Strahlcharakter wiederhergestellt und die Geschwindigkeit nimmt proportional zur Länge ab. Beeinflussungen, abweichend vom Freistrahl, ergeben sich aus der behinderten Ansaugung infolge der seitlichen Begrenzung sowie durch unterschiedliche Temperaturgradienten.

Wesentlich und prinzipiell bei allen Flammen mit festen Brennstoffen ist die höhere Gasbeschleunigung gegenüber der Feststoffbeschleunigung in der Anfangsphase, da der Feststoff infolge der größeren Trägheit mit Verzögerung beschleunigt. Im Bild 5.1 sind die aus Abschnitt 3 berechneten Feststoffgeschwindigkeiten für ein 40 µm Partikel eingezeichnet. Diese Relativbewegungen sind nicht unerheblich und führen zu einer Verstärkung des Wärme- und Stoffaustausches. Die Anfangsbeschleunigung der Gasströmung ist bei den üblichen technischen Flammen weitaus größer [84], so daß eine Vernachlässigung der Relativbewegung zu falschen Ergebnissen führt.

Gute Übereinstimmung zeigt ein Vergleich zwischen Geschwindigkeitsmessungen in der Flamme im Bereich geringer Feststoffkonzentrationen und einem isothermen Strahl bei konstantem Brenneraustrittsimpuls [84].

5.2 Flammen- und Wandtemperaturen

Die Profile der Partikel-, Gas- und Ausmauerungstemperaturen von Flamme P8 sind in Bild 5.2 dargestellt. Als repräsentative Ausmauerungstemperatur wurde die Deckentemperatur gewählt, da dort die geringste Beeinflussung durch Asche vorliegt.

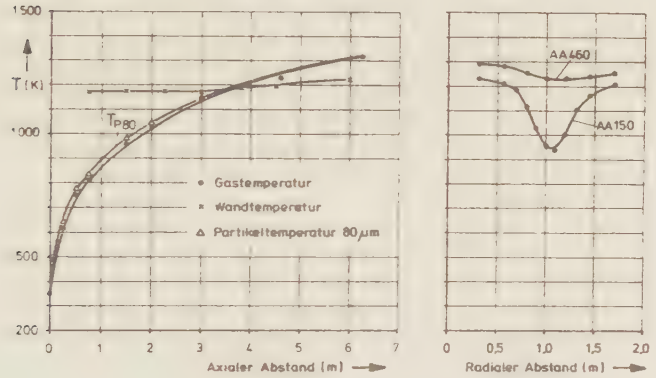


BILD 5.2 : TEMPERATURVERTEILUNGEN VON FLAMME P8

Die Profile der Gastemperatur zeigen einen langsamen Temperaturanstieg mit hauptsächlicher Wärmezufuhr aus der äußeren Rezirkulationszone. Der ständige Temperaturanstieg auch am Ende der Brennkammer zeigt deutlich, daß der Brennstoff noch nicht vollständig umgesetzt ist. Erst bei ca. 3,5 m Brennerabstand ist ein etwa ebenes Radialprofil der Gastemperatur vorhanden. Bis ca. 3,5 m zeigen die Radialverteilungen Minimalwerte auf der Achse und erreichen nach einer Übergangszone ab ca. 5 m Brennerabstand leichte Maxima.

Die über die Feuerungslänge etwa konstante Wandtemperatur liegt im Anfangsbereich der Flamme oberhalb der Gastemperatur, so daß die Wandstrahlung hier einen erheblichen Einfluß auf die Partikelaufheizung hat.

Wie die berechneten Temperaturprofile der Partikel zeigen, stimmt die Korntemperatur in etwa mit der Gastemperatur überein.

5.3 Gas- und Feststoffkonzentration

Die in Bild 5.3 und 5.4 dargestellten Gaszusammensetzungsprofile beziehen sich jeweils auf das trockene Gasvolumen.

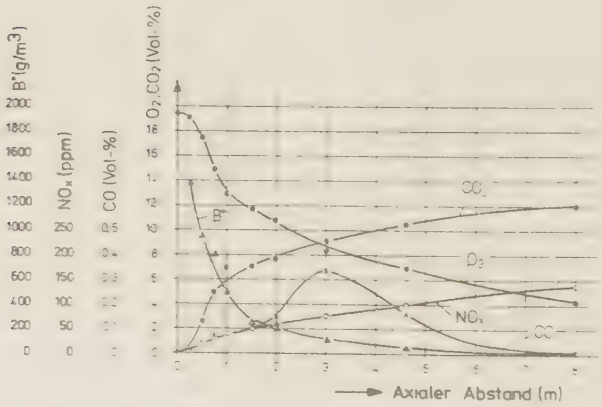


BILD 5.3 : AXIALPROFILE DER GAS- UND FESTSTOFFKONZENTRATIONEN (FLAMME P8)

Die Umrechnung auf die tatsächliche Volumenkonzentration wird mit dem Verhältnis des Gesamtvolumens durchgeführt:

$$\frac{\dot{V}_{tr}}{\dot{V}_{ges}} = \frac{1}{1 + H_2O_L + H_2O_B + H_2O_R} \qquad (5.5)$$

oder ausführlicher

$$\frac{\dot{V}_{tr}}{\dot{V}_{ges}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\dot{V}_{H_2O}}{\dot{V}_{tr}}\right)_L + \left(\frac{\dot{V}_{H_2O}}{\dot{V}_{tr}}\right)_B + \left(\frac{\dot{V}_{H_2O}}{\dot{V}_{tr}}\right)_R} \qquad (5.6)$$

Detaillierte Berechnungsformeln enthält [91].

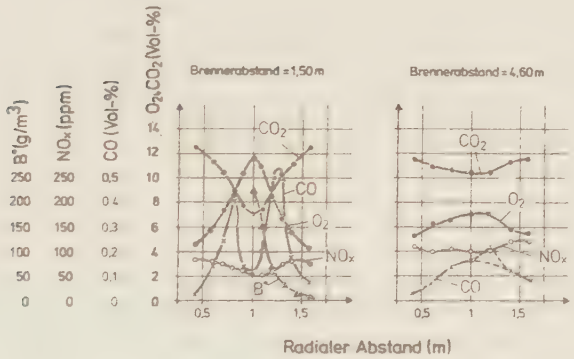


BILD 5.4 : RADIALPROFILE DER GAS- UND FESTSTOFF-KONZENTRATIONEN (FLAMME P8)

Obwohl die mittlere Sauerstoffkonzentration (d.h. die Sauerstoffmenge in Primär- und Sekundärluft bezogen auf die gesamte Luftmenge) bei 15,3 % lag, waren die Eintrittskonzentrationen 19,5 % in der Primärluft und 15 % in der Sekundärluft. Die großen Konzentrationsgradienten im Anfangsbereich der Flamme sind zum größ-

ten Teil auf die Mischung und nicht auf die Reaktion zurückzuführen. Der ab ca. 1 m Brennerabstand geringere Gradient, sowie die noch in 4,6 m Brennerabstand vorhandenen Radialgradienten, deuten auf eine von der Reaktionsgeschwindigkeit und nicht von der Mischung kontrollierten Verbrennung hin. Die CO-Maximalwerte auf der Brennkammerachse bei 3 - 4 m Brennerabstand sowie die symmetrischen CO-Maxima bei 1,5 m Brennerabstand weisen auf eine intensive Verbrennung an diesen Stellen hin. Das CO-Minimum auf der Brennkammerachse wird mit zunehmendem Brennerabstand schwächer und kehrt sich im weiteren Verlauf in ein Maximum um.

Die Feststoffbeladung $\dot{B}$ zeigt erwartungsgemäß einen starken Abfall im Anfangsbereich, der sich ab ca. 3 m Brennerabstand nur noch allmählich verringert. Die gemessene Anfangsbeladung auf der Strahlachse entspricht in etwa dem Wert der mittleren Brenneraustrittkonzentration.

5.4 Mischung und Oxidation

Die Definitionen von Mischungsgrad M_2 und Oxidationsgrad N haben für die Verbrennung fester Brennstoffe lediglich orientierenden Charakter. Sie lauten:

$$M_2 = \frac{\left(\dot{m}_{O_2}/\dot{m}_B\right)_{\text{örtlich}}}{\left(\dot{m}_{O_2}/\dot{m}_B\right)_{\text{stöchiometr.}}} \qquad (5.7)$$

und

$$N = \frac{\left(\dot{m}_{O_2}\right)_{\text{reagiert}}}{\left(\dot{m}_{O_2}\right)_{\text{stöchiometr.}}} \qquad (5.8)$$

Somit stellt der Mischungsgrad M_2 das Verhältnis von Sauerstoffmenge zu Brennstoffmenge am Reaktionsort, bezogen auf die stöchiometrischen Mengenverhältnisse dar.

Der Oxidationsgrad N gibt das Verhältnis von bereits reagierter Sauerstoffmenge zu der für einen vollständigen Ausbrand erforderlichen Sauerstoffmenge an.

Die Grenzwerte für M_2 und N sind:

Am Brennkammereintritt für x = 0

M_2 = M_2-Vormischung
N = 0

Am Brennerkammeraustritt für x = L

$M_2 = \lambda$
$N = 1$ } bei vollständiger Verbrennung

und

$M_2 < \lambda$
$N < 1$ } bei unvollständiger Verbrennung

Eine ausführliche Erläuterung der Mischungs- und Oxidationsgraddefinitionen befindet sich in [91].

Die Beschränkung des Informationsgehaltes auf einen orientierenden Charakter ist wie folgt begründet:

- Der Ansatz gemischt = verbrannt kann für gasförmige Brennstoffe lediglich im Molekülbereich angewandt werden. Für feste Brennstoffe ist dieser Ansatz nicht mehr gültig, da selbst im Mikrobereich nur ein geringer Teil des Brennstoffes aktiv zur Verfügung steht.

- Die Messungen können infolge einer örtlich und zeitlich integralen Erfassung den Ablauf im molekularen Bereich nicht erfassen, so daß lediglich Mittelwerte im Makrobereich erhalten werden.

Die Ergebnisse aus der Berechnung nach Gleichung (5.7) und (5.8) sind in Bild 5.5 mit den Profilen der Gastemperatur und der Sauerstoffkonzentration für Flamme P8 dargestellt.

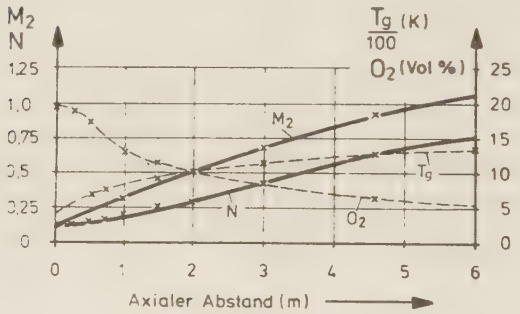


BILD 5.5 : AXIALPROFILE VON MISCHUNG (M_2), OXIDATION (N), TEMPERATUR (T_g) UND SAUERSTOFFKONZENTRATION (O_2) (FLAMME P8)

Wie bereits durch die Gaskonzentrationsprofile, so wird auch durch diese Profile bestätigt, daß der Verbrennungsablauf nicht maßgeblich von dem Mischungsablauf bestimmt wird. Stöchiometrische Mischung im Makrobereich liegt bei 5,5 m vor, während ein vollständiger Umsatz erst bei der 2- bis 3fachen Entfernung erreicht werden kann.

5.5 Ausbrand

Die Bestimmung des Ausbrandes bzw. des Umsatzes kann sowohl aus den Gaskonzentrationen, als auch aus den Fest-

stoffkonzentrationen durchgeführt werden. Bei der Betrachtung von Reaktionszwischenschritten sind außerdem die Konzentrationen der Zwischenprodukte erforderlich. Für eine dreidimensionale Flammenausbreitung kann mit einer eindimensionalen Messung keine vollständige Massenbilanz durchgeführt werden. Allerdings wird eine Umsatz- bzw. Ausbrandbeschreibung möglich, da die tatsächlichen lokalen Einflußgrößen berücksichtigt werden.

Zur Berechnung des Ausbrandes aus den längs der Brennkammerachse analysierten Feststoffproben gelten im wesentlichen die folgenden Voraussetzungen:

- Der zu einem bestimmten Zeitpunkt an einem entsprechendem Ort abgesaugte Feststoff ist repräsentativ für den lokalen Verbrennungsgrad.

- Die unterschiedliche Verdampfung einiger Mineralstoffkomponenten ist vernachlässigbar klein und das Kohlendioxid aus den Karbonaten hat einen vernachlässigbaren Anteil.

Mit diesen Voraussetzungen wird der Umsatz der einzelnen Komponenten nach den folgenden Definitionen berechnet:

- Gesamtbrennstoff

$$\bar{U} = \frac{B_o - B}{B_o} = \frac{1 - a_o/a_x}{1 - a_o} \qquad (5.9)$$

- Flüchtiger Brennstoff

$$U_V = \frac{V_o - V}{V_o} = 1 - \frac{V_x}{V_o} \quad \frac{a_o}{a_x} \qquad (5.10)$$

- Fester Brennstoff

$$U_f = \frac{F_o - F}{F_o} = \frac{1 - v_o + a_o/a_x\,(v_x - 1)}{1 - a_o - v_o} \qquad (5.11)$$

Die Indizes v (volatiles) und f (fixed conbustibles) sind aus dem englischen Schrifttum übernommen.

- Kohlenstoff

$$U_c = \frac{C_o - C}{C_o} = 1 - \frac{c_x}{c_o}\,\frac{a_o}{a_x} \qquad (5.12)$$

- Wasserstoff

$$U_h = \frac{H_o - H}{H_o} = 1 - \frac{h_x}{h_o}\,\frac{a_o}{a_x} \qquad (5.13)$$

- Stickstoff

$$U_n = \frac{N_o - N}{N_o} = 1 - \frac{n_x}{n_o}\,\frac{a_o}{a_x} \qquad (5.14)$$

- Kohlenstoff im flüchtigen Brennstoff

$$U_{cv} = \frac{C_{vo} - C_v}{C_{vo}} = 1 - \frac{c_v}{c_{vo}}\,\frac{a_{vo}}{a_v} \qquad (5.15)$$

- Wasserstoff im flüchtigen Brennstoff

$$U_{hv} = \frac{H_{vo} - H_v}{H_{vo}} = 1 - \frac{h_v}{h_{vo}}\,\frac{a_{vo}}{a_v} \qquad (5.16)$$

- Kohlenstoff im festen Brennstoff

$$U_{cf} = \frac{C_{fo} - C_f}{C_{fo}} = 1 - \frac{c_f}{c_{fo}}\,\frac{a_{fo}}{a_f} \qquad (5.17)$$

- Wasserstoff im festen Brennstoff

$$U_{hf} = \frac{H_{fo} - H_f}{H_{fo}} = 1 - \frac{h_f}{h_{fo}} \frac{a_{fo}}{a_f} \qquad (5.18)$$

Bei der Definition des Kohlenstoff- und Wasserstoffumsatzes wird vorausgesetzt, daß der Aschegehalt in der unverbrannten Kohle in flüchtigen und festen Verbrennlichen gleichmäßig verteilt ist, d.h.

$$a_o = a_{vo} = a_{fo} \qquad (5.19)$$

Die Komponenten des teilverbrannten flüchtigen und festen Brennstoffes sind:

$$a_f = a_o \frac{a_{fm}}{a_{fmo}} \qquad (5.20)$$

$$a_v = \frac{a_x - a_f (1 - v_x)}{1 - f_x} \qquad (5.21)$$

und

$$c_v = c - c_f \quad \text{mit} \quad c_f = c_{fm} (1 - v_x) \qquad (5.22)$$

$$h_v = h - h_f \quad \text{mit} \quad h_f = h_{fm} (1 - v_x) \qquad (5.23)$$

Der Doppelindex fm bezieht sich auf den festen gemessenen Anteil.

Um das unterschiedliche Verbrennungsverhalten verschiedener Brennstoffe einordnen zu können, wurde neben den Flammenuntersuchungen Restkoks und Steinkohle mit 25 % flüchtigen Bestandteilen im Tiegelofen bei konstanter Atmosphäre (21 % O_2) und unterschiedlichen Temperaturen

als Funktion der Verweilzeit untersucht. Die Ergebnisse zeigt Bild 5.6.

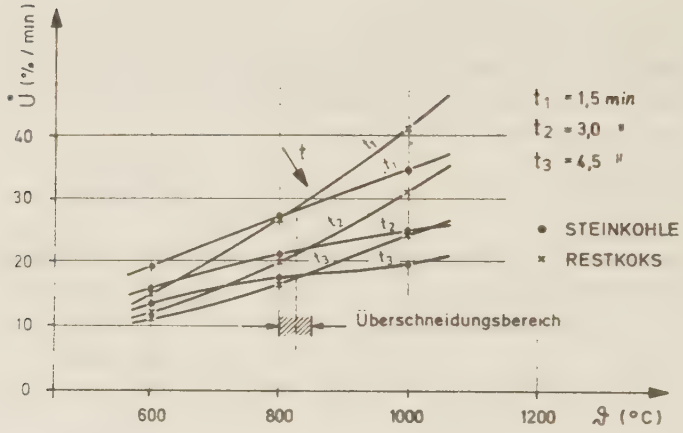


BILD 5.6 : VERBRENNUNGSVERHALTEN (REAKTIVITÄT) IM TIEGEL FÜR RESTKOKS UND FÜR STEINKOHLE

Obwohl durch eine Verbrennung im Tiegel die Bedingungen in der technischen Feuerung nur zum Teil simuliert werden können, sind einige wichtige Folgerungen auch für das Flammenverhalten möglich.

- Im Bereich niedriger Temperaturen ist die Ausbrandgeschwindigkeit $\dot{U}$ der Steinkohle höher als bei der Restkoks. Diese höhere Reaktionsgeschwindigkeit ist hauptsächlich auf die Verbrennung der temperaturempfindlichen flüchtigen Bestandteile zurückzuführen, die schon bei Temperaturen oberhalb von 500 K merklich entgasen.

- Die Beschleunigung des Ausbrandes mit steigender Temperatur ist für den Restkoks größer. Dadurch wird die Ausbrandgeschwindigkeit des Restkokses bei ca. 1000 K größer als die der Steinkohle. Der Schnittpunkt ist von der Verweilzeit nahezu unabhängig. Ausschlaggebend dafür sind im wesentlichen die höheren inneren effektiven Transportkoeffizienten infolge der offenen Porenstruktur und die damit verbundene größere aktive Brennstoffoberfläche beim Restkoks.

- Mit Erhöhung der Verweilzeit reduziert sich der Temperatureinfluß auf die Ausbrandgeschwindigkeit. Tatsächlich existiert innerhalb der dargestellten Verweilzeiten eine Verteilung von Reaktionsgeschwindigkeiten, so daß der ermittelte Verlauf eine zeitlich mittlere Größe ist. Die Verweilzeiten in technischen Staubfeuerungen sind um einen Faktor von ca. 10^1 bis 10^3 niedriger.

Es läßt sich daher folgern, daß die Ausbrandgeschwindigkeit in einer technischen Staubfeuerung wesentlich stärker temperaturabhängig ist und im Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit von Restkoks und Steinkohle ein Schnittpunkt existiert. Dieser Schnittpunkt ist abhängig von den inneren und äußeren Transportgrößen. Auf die Transportgrößen und damit auch auf den Reaktionsablauf hat durch die Verschiebung der Parallel- und Folgeabläufe von Entgasung und Oxidation die Aufheizgeschwindigkeit des Brennstoffes einen erheblichen Einfluß [42].

Die Umsatzprofile für Flamme P8 zeigt Bild 5.7. Die dargestellten Profile sind nicht von der Mischung geprägt, was auch durch Bild 5.8 von Flamme P7 deutlich wird. Bei kaum unterschiedlicher Strömungscharakteristik hat das Ausbrandprofil von Flamme P7 erheblich größere Gradienten im Anfangsbereich. Dadurch kann davon ausgegangen werden, daß der Umsatz bei Flamme P8 reaktionskontrolliert abläuft.

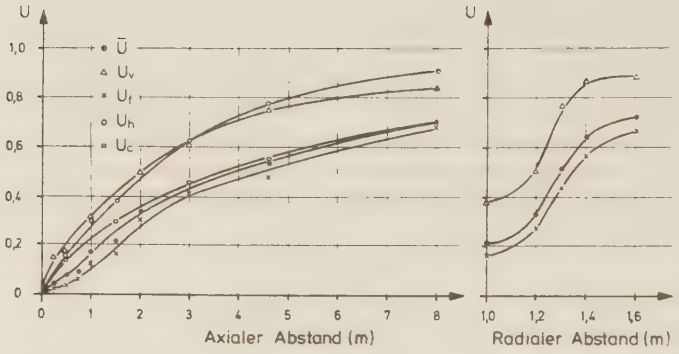


BILD 5.7 : UMSATZPROFILE FÜR GESAMTFRAKTION, FLÜCHTIGE UND FESTE VERBRENNLICHE, KOHLENSTOFF UND WASSERSTOFF (FLAMME P8)

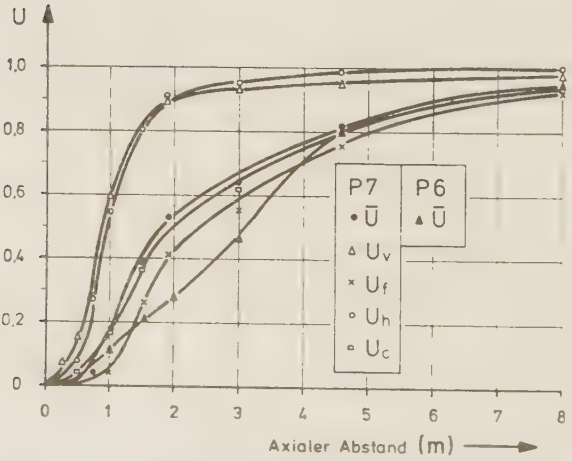


BILD 5.8 : UMSATZPROFILE FÜR GESAMTFRAKTION, FLÜCHTIGE UND FESTE VERBRENNLICHE, KOHLENSTOFF UND WASSERSTOFF (FLAMME P7) SOWIE FÜR DIE GESAMTFRAKTION VON FLAMME P6

Die ebenfalls in Bild 5.7. dargestellten Teilumsätze der Elemente C und H sowie die Umsätze der Gruppen von festen und flüchtigen Brennstoffen haben einen typischen Verlauf gegenüber dem Ausbrand $\overline{U}$. Folgende Punkte sind wesentlich:

- Der Teilumsatz der flüchtigen Verbrennlichen ist stets größer als der Gesamtumsatz. In Bereichen mit hohem Ausbrand (> 0,8) sind die Umsatzgradienten der flüchtigen Bestandteile geringer als die des Gesamtumsatzes.

- Der Teilumsatz der festen Verbrennlichen ist stets niedriger als der Gesamtumsatz. Die Umsatzgradienten dagegen sind in Bereichen mit hohem Ausbrand größer für die festen Verbrennlichen.

- Die Verbrennung von flüchtigen Verbrennlichen und festen Verbrennlichen ist auch im Anfangsbereich simultan. Dabei kann festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der flüchtigen Verbrennlichen im Anfangsbereich größer ist als die der festen Verbrennlichen. Im Endbereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit der festen Verbrennlichen größer.

- Der Teilumsatz des Kohlenstoffes ist im Anfangsbereich in etwa gleich mit dem Wasserstoffumsatz und geht dann über auf die Werte des Gesamtumsatzes. Somit ist die Verbrennungscharakteristik des Kohlenstoffes weder mit der des Wasserstoffes noch mit der des Gesamtumsatzes und der der festen Verbrennlichen in Übereinstimmung.

- Ebenfalls unterschiedlich verhält sich der Wasserstoff, der im Anfangsbereich langsamer und im Endbereich schneller verbrennt als die flüchtigen Verbrennlichen.

Die beschriebenen Beobachtungen des Umsatzverlaufes in Bild 5.7 treffen prinzipiell auch für die in Bild 5.8 gezeigten Flammenprofile zu. Als wesentlichste Folgerungen daraus sind zu nennen:

- Die Teilumsätze der Elemente (z.B. C, H) können den charakteristischen Ausbrandablauf nicht richtig beschreiben. Dies ist uneingeschränkt gültig für langsamen und schnellen Reaktionsablauf mit unterschiedlichen Oxidierungsgraden.

- Die bessere Beschreibung berücksichtigt daher, daß Kohlemoleküle im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen mit einer Verteilung von unterschiedlichen Bindungsenergien bestehen. Dabei ist der Wasserstoff in den Gruppen mit niedrigeren Bindungsenergien angereichert. Bei dem Kohlenstoff ist eine Unterscheidung nicht so deutlich. Dennoch ist nach Überschreitung des Anfangsbereiches der Verbrennung eine Anreicherung des Kohlenstoffes in Molekülen mit hohen Bindungsenergien festzustellen. Erklärbar ist dies durch den mit dem Umsatz zunehmenden Gehalt an aromatischen Kohlenstoffverbindungen in den Restverbrennlichen.

Ebenfalls als Nachweis für unterschiedliches Reaktionsverhalten von entgasenden und entgasten festen Brennstoffen zeigt Bild 5.9 den Einfluß der auf 21 % - O_2 normierten Umsätze in Abhängigkeit von Sauerstoffkonzentration und Temperatur in der Sekundärströmung. Die dargestellten Meßwerte sind aus [85] entnommen. Eine absolut eindeutige und quantitative Aussage ist nicht möglich, da sich bei den unterschiedlichen Eintrittsdaten stark voneinander abweichende Gas- und Partikeltemperaturen einstellen und weitere Sekundärparameter (z.B. wird die Sauerstoffkonzentration mit zunehmender Entfernung vom Brennkammereintritt nahezu

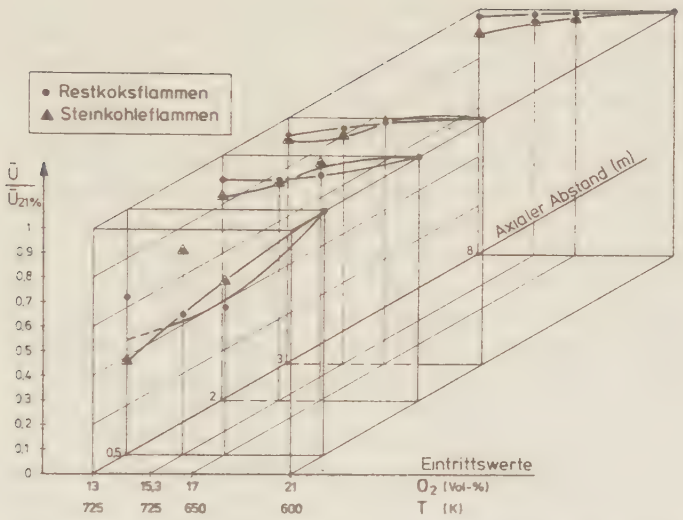


BILD 5.9 : UMSATZCHARAKTERISTIKEN DER GESAMTFRAKTIONEN VON RESTKOKS- UND STEINKOHLEFLAMMEN ALS FUNKTION DER EINTRITTSBEDINGUNGEN

unabhängig von der Eintrittskonzentration) nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Der Verlauf des Umsatzes zeigt für die Restkoksflammen eine geringere Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration als für die Steinkohleflammen. Für die technische Anwendung ist die geringere Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration von großer Bedeutung, da für die Restkoksverbrennung mit niedriger Sauerstoffkonzentration sowohl im Anfangs- als auch im Endbereich höhere Umsätze als für die Steinkohleverbrennung zu erzielen sind. Zurückzuführen ist dies auf die große aktive Brennstoffoberfläche im Anfangsbereich, was sich

auf den im Anhang gezeigten REM-Fotos (Bild E 5.1 und E 5.4) und in der hohen spezifischen Oberfläche von ca. 80 m^2/g bei Restkoks gegenüber ca. 4 m^2/g bei Steinkohle zeigt. Die Oberfläche des Restkokses ermöglicht einen quasi-freien inneren Diffusionstransport, so daß auch im Niedertemperaturbereich die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist als die der festen Verbrennlichen von gashaltigen Kohlen, bei denen im Anfangsbereich nur eine geringe Oberfläche nutzbar ist.

Zur Vervollständigung des Bildes über den Reaktionsablauf wurde der jeweilige Anteil von Kohlenstoff und Wasserstoff im festen und flüchtigen Brennstoff ermittelt. Die Ergebnisse für die Flamme P8 zeigen die Bilder 5.10 und 5.11. Die Einzelumsätze und die Teilumsätze für Kohlenstoff und Wasserstoff in den flüchtigen und festen Verbrennlichen sind in Bild 5.10 aufgetragen. Als hauptsächliche Ergebnisse lassen sich nennen:

- Sowohl Kohlenstoff als auch Wasserstoff zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten der Einzelumsätze (U_{hf}, U_{cf}, U_{hv}, U_{cv}) gegenüber den Teilumsätzen (U_h, U_c).

- Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung bei dem Kohlenstoffumsatz U_c mit dem Kohlenstoffumsatz der festen Verbrennlichen U_{cf} sowie bei dem Wasserstoffumsatz U_h mit dem Wasserstoffumsatz der flüchtigen Verbrennlichen U_{hv}.

Für den Wasserstoffumsatz ist das stark unterschiedliche Verhalten der festen Komponente in der Praxis unbedeutend, da der feste H-Anteil kleiner als 0,5 % ist.

Für den Kohlenstoffumsatz kann dagegen das stark unterschiedliche Verhalten nicht unterdrückt werden, da der flüchtige C-Anteil bei 10 - 20 % liegt (s. Tabelle 5.1).

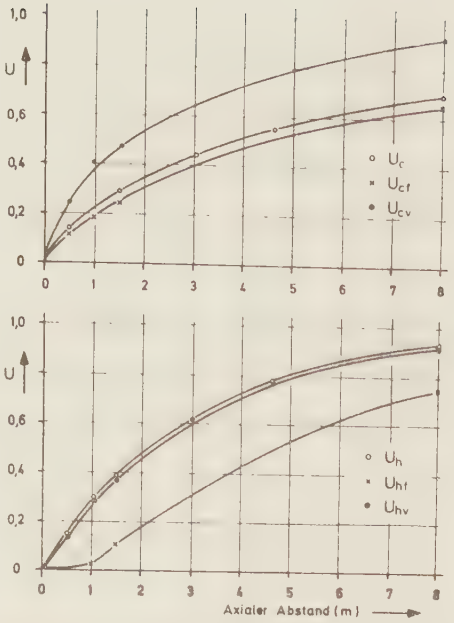


BILD 5.10 : UMSATZPROFILE FÜR KOHLENSTOFF UND WASSERSTOFF SOWIE DEREN FLÜCHTIGE UND FESTE FRAKTIONEN (FLAMME P8)

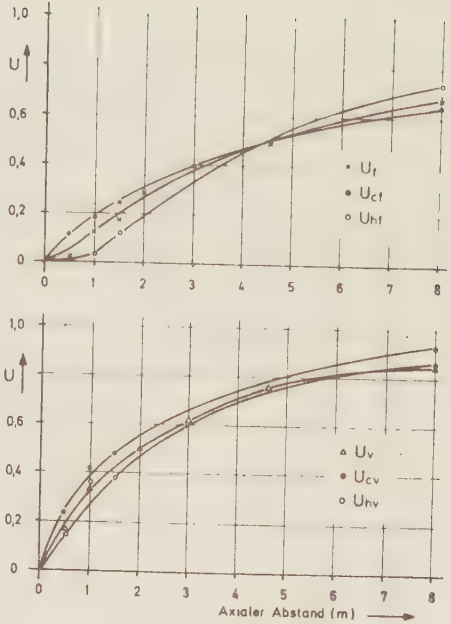


BILD 5.11 : UMSATZPROFILE FÜR FESTE UND FLÜCHTIGE VERBRENNLICHE SOWIE DEREN KOHLENSTOFF- UND WASSERSTOFF-FRAKTIONEN (FLAMME P 8)

	Gew.-% (wf)	
	C	H
Gesamtbrennstoff	82	5
Flüchtige Bestandteile	14	4,6
Feste Bestandteile	68	0,4

Tabelle 5.1: Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte der festen und flüchtigen Brennstoffbestandteile für Steinkohle A1

In Bild 5.11 sind die Profile des Umsatzes von festen und flüchtigen Verbrennlichen gegenüber den festen und flüchtigen Fraktionsumsätzen von Kohlenstoff und Wasserstoff aufgetragen. Auffallend sind dabei die gegenüber den vorher besprochenen Profilen des C- und H-Umsatzes wesentlich geringeren Abweichungen innerhalb der einzelnen Gruppen. Dies ist wieder ein Hinweis auf ähnliche Reaktionsabläufe innerhalb von Gruppen.

Für die Umsätze der festen Komponenten in Bild 5.11 zeigen die mittleren Einzelumsätze U_{cf}, U_{hf} eine beträchtliche Übereinstimmung mit dem Teilumsatz U_f. Die geringste Abweichung vom Teilumsatz U_f hat die feste Kohlenstoffkomponente U_{cf}. Für die Umsätze der flüchtigen Komponenten ist der mittlere Einzelumsatz des Wasserstoffes U_{hv} annähernd gleich dem Teilumsatz U_v. Die Kohlenstoffkomponente U_{cv} weicht dagegen mehr von dem Teilumsatz U_v ab.

Die in den Bildern 5.7, 5.8, 5.10 und 5.11 erkennbaren stark unterschiedlichen Umsatzgradienten des Kohlenstoffes in den festen, flüchtigen und Gesamtverbrennlichen weisen auf einen weiten Bereich von unterschiedlichen Bindungen hin, die es nicht erlauben, den Verbrennungs-

ablauf mit Reaktionen einzelner Elemente zu beschreiben.

5.6 Brennstoffuntersuchungen zum Verbrennungsablauf

In diesem Abschnitt werden auf Basis der experimentellen Ergebnisse die nachfolgend aufgeführten Einflußgrößen untersucht und diskutiert:

- Brennstoffeigenschaften,
- Asche-Mineralstoffgehalt,
- Flüchtige Bestandteile,
- Korngröße, Oberfläche und Porenstruktur.

Zusätzlich zu den Informationen aus eigenen Experimenten und Literatur wird eine dem Verbrennungsablauf folgende Serie von REM-Fotos des Brennstoffes als Informationsquelle herangezogen.

5.6.1 Brennstoffeigenschaften

Durch unterschiedliche Anreicherungen einzelner Brennstoffbestandteile sowie durch Veränderung der Brennstoffstruktur, besteht die Möglichkeit den Verbrennungsablauf zu beeinflussen.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist eine typische Korngrößenverteilung, wie es bei Steinkohlenfeuerungen der Fall ist. Die mittleren Kornparameter für die gemahlenen Brennstoffe sind nach Bild 4.1 in Abschnitt 4:

$$d_{0,5} = 35 - 45\ \mu m$$

$$n^{\cdot} = 1,0 - 1,2$$

Obschon im Rahmen dieser Arbeit lediglich der o.g. Bereich, d.h. quasi eine Korngrößenverteilung untersucht wird, ist es klar, daß der Bereich der porendiffusionskontrollierten Verbrennung mit wachsenden Korndurchmessern zunimmt, wodurch eine abnehmende Ausbrandgeschwindigkeit erwartet werden muß. Damit zeigt sich auch, daß der Bereich des kinetisch kontrollierten Ablaufes mit abnehmender Korngröße ansteigt. Bei sehr feinkörnigem Brennstoff kann die Reaktion vollständig im kinetischen Bereich ablaufen, wenn die äußeren Austauschgrößen groß genug sind.

Eine quantitative Klärung der Korngrößenabhängigkeit ist bei technischen Brennstoffen bisher nicht hinreichend bekannt, hauptsächlich deshalb, weil der Brennstoffaufbau nicht homogen ist. Zur Erklärung des Anreicherungseinflusses einzelner Brennstoffgruppen bzw. zum Nachweis des inhomogenen Brennstoffaufbaus wird eine überaus nützliche Arbeit von Kröger [22] mit herangezogen. Kröger zeigte, daß die Macerale über den Inkohlungsbereich unterschiedlich so verteilt sind, daß z.B. der Inertinit mit steigendem Inkohlungsgrad an Einfluß gewinnt. Dabei können näherungsweise folgende Ähnlichkeiten festgehalten werden:

- Feste Verbrennliche ~ Inertinit und Vitrinitkerne ~ Aromaten
- Flüchtige Verbrennliche ~ Exinit und Vitrinitschalen ~ Nichtaromaten

Qualitativ ist die Maceralverteilung über einen Teilbereich des Inkohlungsgrades für einige Ruhrkohlen nach Kröger [22] in Bild 5.12 dargestellt.

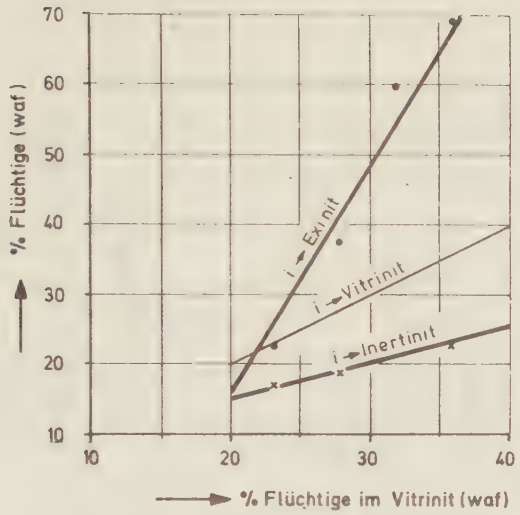


BILD 5.12 : GEHALT AN FLÜCHTIGEN BESTANDTEILEN EINZELNER MACERALE VON RUHRKOHLEN NACH KRÖGER ETAL. [22]

Aus der gezeigten Verteilung der Brennstoffgruppen über einen weiten Inkohlungsbereich kann geschlossen werden, daß für niedrig inkohlte Brennstoffe eine zusätzliche Anreicherung einzelner Gruppen, abhängig von der Korngröße, möglich ist, wenn bei der Brennstoffaufbereitung, z.B. bei der Mahlung,eine korngrößenabhängige Trennung stattfindet. In Bild 5.13 sind solche Korngrößenabhängigkeiten einiger gemahlener Rohkohlen für die Verteilung Verbrennliches/Verbrennliches + Asche (B_o) und flüchtige Verbrennliche/Verbrennliches (V_o) dargestellt.

In Tabelle 5.2 sind die korngrößenabhängigen Massenverteilungen bzw. die Korngrößenverteilungen aller untersuchten Kohlen näherungsweise angegeben.

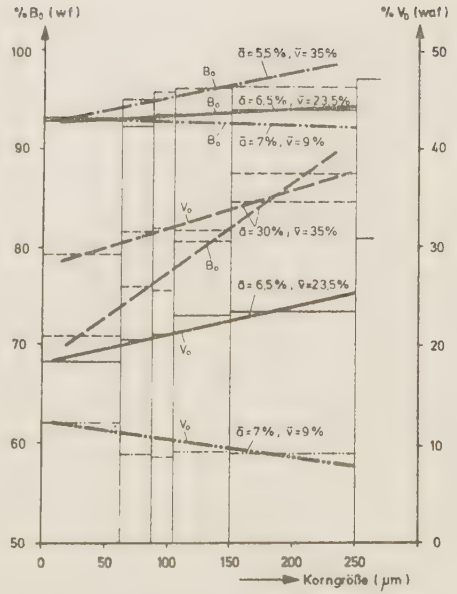


BILD 5.13 : BRENNSTOFFKONZENTRATIONEN ALS FUNKTION DER KORNGRÖßE FÜR UNTERSCHIEDLICHE KOHLEN

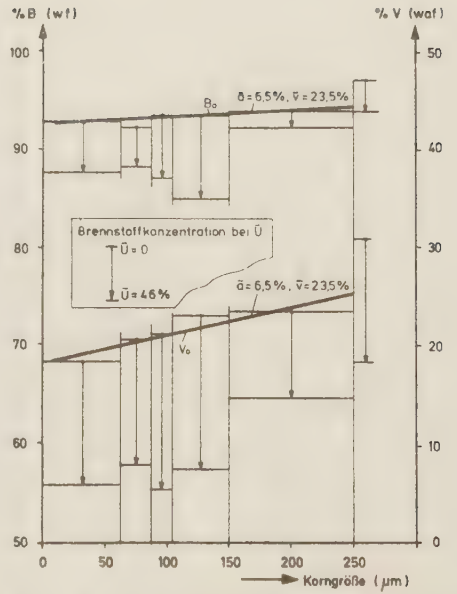


BILD 5.14 : BRENNSTOFFKONZENTRATIONEN ALS FUNKTION DER KORNGRÖßE FÜR KOHLE A2 BEI $\bar{U}$ = 0 UND BEI $\bar{U}$ = 46 % (FLAMME P8)

R_i	> d
0,1 %	> 250 µm
3 %	> 150 µm
15 %	> 105 µm
20 %	> 90 µm
40 %	> 63 µm

Tabelle 5.2:
Mittlere Korngrößenverteilung der untersuchten Kohlen

In Bild 5.13 ist deutlich zu erkennen, daß die größte Korngrößenabhängigkeit bei der hochaschehaltigen Gasflammkohle (Kohle B2 in Tabelle A 5.2) besteht. Dies ist zum weitaus größten Teil auf die in der ungewaschenen Kohle vorhandene Fremdasche zurückzuführen. Für Kohlen mit einem vergleichbaren und niedrigen Aschegehalt mit unterschiedlichen Inkohlungsgraden (Kohlen A_1, A_2, B_1 und Anthrazit) kann ebenfalls eine regelmäßige Abhängigkeit von der Korngröße festgestellt werden. Die Anreicherung wird bei vergleichbarem Aschegehalt mit steigendem Inkohlungsgrad kleiner und ist z.B. bei Anthrazit gering negativ. Im wesentlichen kann das zurückgeführt werden auf die in Bild 5.12 gezeigten Maceralverteilungen. Darüberhinaus ist der Exinit ein im Vitrinit angereicherter zäher Stoff, der weniger gut zu mahlen ist und sich im Grobkorn anreichert. Ähnlich der natürlichen Alterung verschwinden diese korngrößenabhängigen Unterschiede mit fortschreitendem Umsatz für die mengenmäßig interessanten Korngrößen < 150 µm (> 95 % < 150 µm). In Bild 5.14 sind für die Mischkohle A2 die Eintrittsverteilungen und die Verteilungen bei 46 % Ausbrand nach eigenen Meßwerten aufgetragen. Es ist sehr deutlich erkennbar, daß die in der Rohkohle nachgewiesenen korngrößenabhängigen Konzentrationen der festen und flüchtigen Verbrennlichen bei 46 % Ausbrand nicht mehr vorliegen.

Ein nicht unerheblicher Einfluß geht von dem Energieanteil aus, welcher bei der Mahlung in das Brennstoffkorn

übertragen wird [92]. Nach Boldyrev [92] ist dabei mit einer erheblichen Reaktivitätserhöhung infolge von Gitterverschiebungen bzw. Gitterdefekten zu rechnen. Außerdem wird ein Teil der an die aromatischen Kerne angelagerten Stoffe mit geringer Bindungsenergie deshalb im Grobgut angereichert, weil die Bindung infolge des spezifisch höheren Energieniveaus des Feinkornes an diesem bevorzugt aufbricht, so daß der Anteil mit höherer Reaktivität am Grobkorn verbleibt.

Für die technische Verbrennung läßt sich aus vorigen Ergebnissen erkennen, daß bei Brennstoffen mit hohem Inkohlungsgrad eine feine Aufmahlung sehr nützlich ist, weil durch Oberflächenvergrößerung und Gitterverschiebungen Brennstoffe mit korngrößenunabhängiger Zusammensetzung (z.B. Anthrazit) eine größere Reaktivität erhalten können.

5.6.2 Asche - Mineralstoffgehalt

Der Aschegehalt nach DIN 51719 spielt bei der Auswertung dieser Meßergebnisse eine entscheidende Rolle, da der im Brennstoff enthaltene Mineralstoffgehalt als konstant und inert angesetzt wird. Im allgemeinen trifft dies näherungsweise zu. Der Einfluß des Aschegehaltes auf den Reaktionsablauf des Brennbaren ist jedoch zu untersuchen.

Für nichtentgaste feste Brennstoffe weicht der Aschegehalt (a) vom Mineralstoffgehalt (m) ab. Nach [16] wird für Ruhrkohlen mit nennenswerten Schwefelgehalten (s)

$$m = a \cdot 1{,}08 + 0{,}35 \cdot s \qquad (5.24)$$

Der Aschegehalt bleibt jedoch konstant, solange die Verflüchtigungstemperaturen der Mineralstoffe nicht erreicht

werden können. Diese Temperaturen liegen bei ca. 1400 bis 1900 K, die bei einigen technischen Flammen jedoch überschritten werden. Allerdings treten oberhalb dieser Temperaturen nur bei sehr hohen Aschegehalten und großen Verweilzeiten nennenswerte Verflüchtigungsgrade der Mineralstoffe auf [16], [93]. Die vorliegenden experimentellen Untersuchungen wurden überwiegend in Bereichen niedriger Asche- und Temperaturniveaus (bei ca. 6 % a und < 1500 K) durchgeführt, so daß die Annahme der konstanten Aschemenge gerechtfertigt ist. In [93], [94] sind die Abweichungen in Verbindung mit dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen angegeben. Die Abweichung durch Mineralstoffverflüchtigung beträgt bei Aschegehalten von 5 - 10 % ca. 0,5 % der flüchtigen Bestandteile.

Es kann also mit hinreichender Genauigkeit ein konstanter Aschegehalt angenommen werden.

Inwieweit der Aschegehalt auf den Verbrennungsablauf einwirkt, soll mit Hilfe einiger eigener Versuchsergebnisse und früherer Arbeiten untersucht werden.

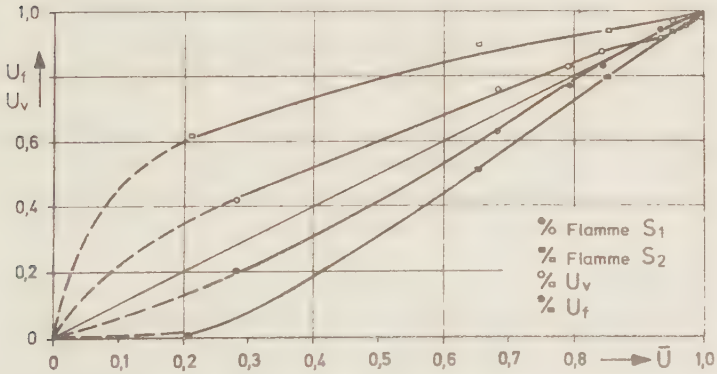


BILD 5.15 : UMSATZ DER FLÜCHTIGEN UND FESTEN VERBRENNLICHEN ALS FUNKTION DES GESAMTUMSATZES FÜR KOHLEN MIT 30 % (S_1) UND 6 % (S_2) ASCHE.

Im Bild 5.15 ist der Umsatz von flüchtigen und festen Verbrennlichen in Abhängigkeit des Ausbrandes für Gasflammkohlen mit 6 % bzw. 30 % Asche (B1, B2) dargestellt. Bei übereinstimmenden Eingangsbedingungen stellten sich bei der Kohle mit 6 % Asche im Anfangsbereich geringfügig höhere Flammentemperaturen (ca. 70 K) ein. Trotz dieser Unterschiede läßt sich festhalten, daß Gasflammkohlen mit niedrigem Aschegehalt schneller entgasen als solche mit hohen Aschegehalten. Der Vergleich in Bild 5.15 zeigt, daß ein mehr simultaner Reaktionsablauf für feste und flüchtige Verbrennliche bei Gasflammkohlen mit hohen Aschegehalten besteht. Im Endbereich des Ausbrandes ist bei der Gasflammkohle mit 30 % Asche für die festen Verbrennlichen ein höherer Umsatz zu erkennen, als für die flüchtigen Verbrennlichen.

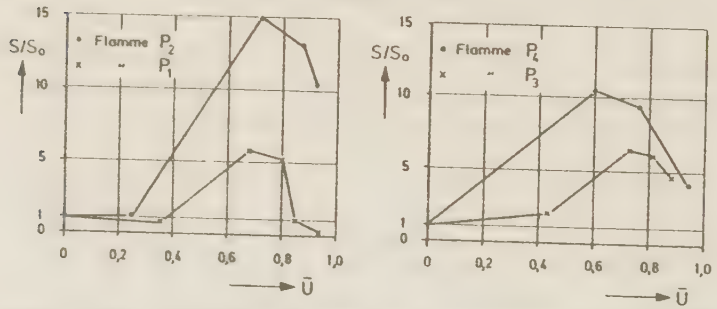


BILD 5.16 : GESAMTOBERFLÄCHE ALS FUNKTION DES GESAMTUMSATZES FÜR KOHLEM MIT 30 % (P1, P3) UND 6 % (P2, P4) ASCHE

In Bild 5.16 wird für die Gasflammkohle mit 6 % bzw. 30 % Asche die Oberflächenänderung als Funktion des Ausbrandes gezeigt. Dabei ist die Vergrößerung der Oberfläche bei der Kohle mit 30 % Asche gegenüber der Kohle mit 6 % Asche verzögert und hat einen geringeren Maximalwert. Für diese Vorgänge ist der mehr parallele Reaktionsablauf mit ge-

ringerer Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden ausschlaggebend. Die Ursache liegt darin, daß bei Kohlen mit hohen Anteilen an Vitrinit und Exinit gegenüber Inertinit die Asche,die an den beiden reaktionsfreudigen Maceralen angelagert ist, bewirkt, daß sich die zunächst offenen Ascheflächen bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten und hohen Temperaturen zunehmend verbinden, wodurch der Stofftransport in wenigeren "Transportkanälen" stattfindet. Außerdem wird infolge der Verflüssigung und Verdampfung eines Teiles der Mineralstoffe ein erheblicher Anteil der feinen Mikroporen geschlossen und kleinvolumige Anteile der Verbrennlichen mit einem Film von flüssigen und kondensierten Mineralstoffen umhüllt. Dabei verhält sich das umhüllte Partikel nicht vollständig inert, aber die Diffusionskoeffizienten werden kleiner.

Im Gegensatz zu dem Einfluß bei den Kohlefraktionen Vitrinit und Exinit verhält sich der Inertinit, der eine feinverteilte Asche mit Korngrößen von 0,5 bis 2 µm einschließt, unempfindlicher gegenüber dem Aschegehalt, da der Inertinit auch nach fortgeschrittener Verbrennung eine geringe innere Oberfläche hat. Dadurch und wegen des geringeren Anteils an flüchtigen Bestandteilen wird die Fusionsmöglichkeit der Asche bei inertinitreichen Brennstoffen, wie z.B. Anthrazit, geringer.

Prinzipiell läßt sich feststellen, daß die Asche eine transporthemmende Wirkung ausübt. Es ist auch festzuhalten, daß mit zunehmender Inkohlung der Einfluß des Aschegehaltes auf den Oxidationsablauf abnimmt.

Zur quantitativen Beschreibung des Ascheeinflusses gibt es einige Modellvorstellungen, die von einer porösen Aschezone um eine innenliegende Reaktionszone (shrinking core) ausgehen [29], [69]. Für die Berechnung bedeutet dies, daß die Diffusionsgleichung für den Sauer-

stoff durch die Ascheschicht

$$D_{ea} \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} = 0 \qquad (5.25)$$

und für den Sauerstoff in der Brennstoffschicht

$$D_e \cdot \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - K \cdot C_B \cdot C = 0 \qquad (5.26)$$

gekoppelt werden müssen.

Die Lösung mit vereinfachten Randbedingungen wurde u.a. von Wen [69] gezeigt.

Die in der Literatur [45], [77], [95] und im Anhang gezeigten Fotos von teilverbrannten festen Brennstoffen widersprechen sehr eindeutig der von vielen Forschern getroffenen Annahme einer von außen nach innen fortschreitenden Verbrennung mit zurückbleibender Ascheschale. Ein solcher Ablauf ist lediglich eine Randerscheinung und kann nicht als allgemeingültiger Ansatz verwendet werden. Außerdem kann der effektive Diffusionskoeffizient für die im Brennstoffpartikel wachsende Ascheschicht meßtechnisch nicht ermittelt werden.

Daraus folgt, daß näherungsweise mit effektiven Diffusionskoeffizienten für das Kohlekorn zu rechnen ist. Dabei wird unter dem effektiven Diffusionskoeffizienten der resultierende Wert von allen einzelnen Diffusionsvorgängen, wie z.B. molekulare Diffusion und Oberflächendiffusion, verstanden.

Insgesamt läßt sich festhalten, daß die effektiven Diffusionskoeffizienten von Umsatz, Aschegehalt und der Kohlesorte abhängen und sich ohne experimentelle Untersuchungen nur abschätzen lassen.

5.6.3 Flüchtige Bestandteile

Der Entgasungsvorgang der flüchtigen Verbrennlichen ohne Sauerstoffeinfluß läßt sich qualitativ mit der Abspaltung und Destillation im Partikel und in der Gasphase beschreiben. Je nachdem, ob die Crackung der gasförmigen Anteile im Partikel oder in der Gasphase geschieht, wird die Ausbeute an Koks und gasförmigen Verbrennlichen verschoben. Die Abspaltung aus der Gasphase ist eine Sekundärreaktion und bildet molekularen Wasserstoff und festen Kohlenstoff in Form von Ruß. Im Niedertemperaturbereich werden hohe Konzentrationen an Methan und Teer in den abgespaltenen flüchtigen Verbrennlichen gefunden.

Unterschiede zwischen dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen bei Reaktions- und Analysebedingungen ergeben sich,

- wenn Kohlenwasserstoffe am Partikel kondensieren. Der Meßwert der flüchtigen Bestandteile wird geringer, wenn der kondensierte Anteil bei Analysenbedingungen größer ist.

- wenn Kohlenwasserstoffe in der Gasphase kondensieren, was zu Rußbildung und damit zu Aerosolentwicklung führt.

In der Literatur [46], [64] werden die Unterschiede der Ausbeuten an flüchtigen Bestandteilen bei Reaktionsbedingungen zur Standardmethode im Inertgas mit einem konstanten Faktor angegeben.

Für die Temperaturverteilung in technischen Feuerungen kommen als Oxidations- und Destillationsprodukte in Frage CO, CO_2, H_2, H_2O und geringe Anteile CH_4, Teer und H_2S sowie fester Kohlenstoff.

Mit diesen Betrachtungen wird klar, daß die flüchtigen Verbrennlichen keine festgelegten Bestandteile bezüglich der Zusammensetzung und Menge sind. Sie zeigen vielmehr ein typisches Reaktionsverhalten für bestimmte Prozeßbedingungen. Zusammenfassend können daher die flüchtigen Verbrennlichen stellvertretend für leichter umsetzbare Bestandteile gesetzt werden. Dabei entsprechen sie in ihrem Anteil und ihrer Reaktionsfähigkeit den nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen.

Ausgehend von dem ähnlichen Verhalten einiger Brennstoffgruppen wird in den Bildern 5.17 und 5.18 (Parallelstrahlflammen und Drallstrahlflammen nach Tabelle A 4.1) die Umsatzcharakteristik der Gruppen von festen und flüchtigen Verbrennlichen als Funktion des Gesamtumsatzes dargestellt. Unabhängig von den Verbrennungsbedingungen zeigen alle Profile deutlich unterschiedliche Umsatzcharakteristiken zwischen festen und flüchtigen Verbrennlichen. Übereinstimmend haben die flüchtigen Verbrennlichen einen nahezu 100 %igen Umsatz. Demgegenüber ist der Umsatz an festen Verbrennlichen geringer.

Vergleicht man dagegen die Umsatzgradienten, die proportional der Reaktionsgeschwindigkeit sind, so zeigen sich nur im Anfangsbereich bei den flüchtigen Bestandteilen größere Gradienten, und im weiteren Verlauf sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der festen Verbrennlichen höher. Die Überschneidung findet im Bereich von 10 % bis 30 % des Ausbrandes statt. Dieser Überschneidungsbereich ist von erheblicher Bedeutung, da nach Durchlaufen dieses Bereiches der überwiegende Anteil einer Reaktion im Innern der Partikel stattfindet (s. Anhang REM-Fotos). Außerdem wird in den Bildern 5.17 und 5.18 gezeigt, daß die Reaktion der festen Verbrennlichen nach Durchlaufen des Überschneidungsbereiches mit höherer Geschwindigkeit abläuft als die Reaktion der flüchtigen Verbrennlichen.

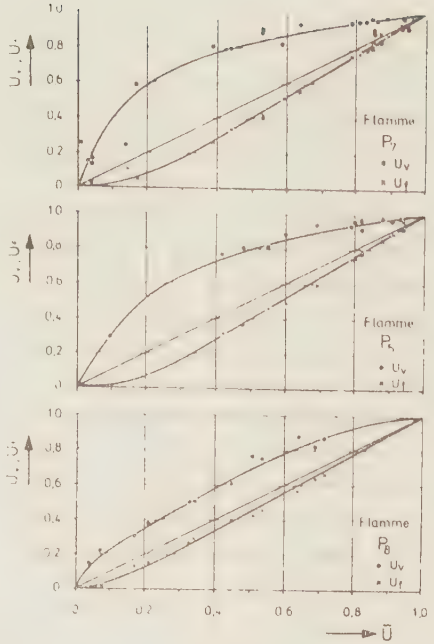


BILD 5.17 : UMSATZ DER FESTEN UND FLÜCHTIGEN VERBRENNLICHEN ALS FUNKTION DES GESAMTUMSATZES FÜR PARALLELSTRAHLFLAMMEN

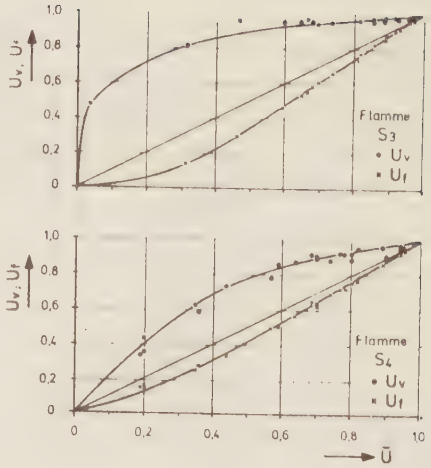


BILD 5.18 : UMSATZ DER FESTEN UND FLÜCHTIGEN VERBRENNLICHEN ALS FUNKTION DES GESAMTUMSATZES FÜR DRALLSTRAHLFLAMMEN

Die Einflüsse von Temperatur, Mischung, Konzentration, Asche- und Flüchtigengehalt auf die individuellen Reaktionsabläufe werden im folgenden erläutert.

Die Parallelstrahlflammen (Bild 5.17) haben bei etwa konstanten Brennstoff- und Mischungsdaten unterschiedliche Flammentemperaturen und ebenfalls unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen in der Sekundärströmung (s. Tabelle A 4.1). Charakteristische Unterscheidungen sind:

Flamme P7: Abgastemperatur = 1470 K
O_2-Sekundärluft = 21 %

Flamme P5: Abgastemperatur = 1453 K
O_2-Sekundärluft = 17 %

Flamme P8: Abgastemperatur = 1320 K
O_2-Sekundärluft = 15 %

Es zeigt sich, daß die Umsatzgradienten der flüchtigen Bestandteile stark von der Temperatur geprägt werden. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration ist geringer. Für die Umsatzgradienten der festen Verbrennlichen ist eine ähnliche Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffkonzentration erkennbar. Dieses Verhalten wird auch von den Drallstrahlflammen in Bild 5.18 qualitativ bestätigt. Mit Ausnahme der Mischung sind die Eintrittsbedingungen (s. Tabelle A 4.1) in Bild 5.17 (Flamme P7, P5) mit denen in Bild 5.18 (Flamme S3 und S4) in Übereinstimmung.

Die Abhängigkeit des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen der eingesetzten Kohlen wird von den Flammen S3 (Bild 5.18) und S2 (Bild 5.15) gezeigt. Es ist deutlich, daß der Umsatz der flüchtigen Verbrennlichen der Gasflammkohle B1 im Anfangsbereich geringer als bei der Mischkohle A2 ist. Werden die Anteile jedoch nicht auf die jeweiligen Verbrennlichen, sondern auf die Gesamtverbrennlichen

bezogen, so zeigen sich für beide Brennstoffe etwa übereinstimmende Werte bei festen und flüchtigen Verbrennlichen. Das deutet darauf hin, daß für unterschiedliche Inkohlung bei vergleichbaren Aschegehalten keine individuelle Abhängigkeit der Brennstoffkonzentration für die jeweiligen Brennstoffgruppen besteht.

5.6.4 Korngröße, Oberfläche und Porenstruktur

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit sich die Verbrennungsparameter auf die meßbaren Effekte des physikalischen Transportes im Brennstoffkorn auswirken.
Qualitativ kann anhand der Fotos im Anhang gefolgert werden, daß die Unterteilung in die Reaktionsbereiche Kinetik, Porendiffusion und Grenzschichtdiffusion nicht aufrecht erhalten werden kann. Diese Aufteilung ist umso weniger relevant, je höher der Anteil der flüchtigen Bestandteile ist. Stattdessen sind die Vorgänge, insbesondere die der Kinetik und Porendiffusion, so miteinander verknüpft, daß jede Trennung nur willkürlich und ohne physikalisch-chemische Bedeutung vorgenommen werden kann.

Zur quantitativen Beurteilung der Vorgänge werden die in den Versuchen [63], [84], [85] verwendeten Brennstoffe (s. Tabelle A 4.2) herangezogen. Die jeweils mittleren Eintrittsgrößen sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

Brennstoff	Gasflammkohlen	Mischkohlen	Restkoks
Korngröße $d_{0,5}$	40 µm	35 µm	30 µm
Streuungsparameter n'	1,2	1,1	1,15
Spezifische Oberfläche S_o	5 m^2/g	4 m^2/g	80 m^2/g

Tabelle 5.3: Brennstoffkenngrößen

Weitere Untersuchungsergebnisse über die auf den Verbrennungsablauf einwirkenden Größen werden im folgenden auf der Basis der Elektronenmikroskop-Fotos von Bild E 5.1 bis Bild E 5.4 diskutiert.

Für die aufbereitete unverbrannte Kohle A 2; Flamme P8

Die Partikelform ist unregelmäßig und hat viele Ecken und Kanten. Daraus kann leicht gefolgert werden, daß der Widerstandsbeiwert nicht an der einer Kugel orientiert werden kann. Eine Erhöhung des Wärme- und Stofftransportes gegenüber veröffentlichten Berechnungen ist zumindest im Anfangsbereich der Verbrennung nachweisbar. Die Kenntnis des höheren Austausches für Wärme und Stoff wurde bereits bei der Berechnung der Partikeltemperatur in Abschnitt 3.2.4.2 berücksichtigt.

Risse mit einer Breite von 0,1 bis 0,5 µm und Feingutagglomerationen an grobkörnigem Brennstoff tragen zu einer erheblichen Zunahme der effektiven Reaktionsfläche bei. Somit kann leicht gefolgert werden, daß die Berechnung der äußeren Oberfläche mittels Integration über den Korngrößenbereich keine repräsentative Reaktionsoberfläche darstellt.

Für 7 % Ausbrand; Kohle A 2, Flamme P8

Sowohl die unregelmäßige, eckige Form als auch die anhaftenden feinen Partikel sind noch vorhanden. Einige wenige Makroporen von 1 - 2 µm sind an bevorzugten Stellen entstanden.

Es ist damit deutlich gezeigt, daß die gasförmigen Komponenten nicht gleichmäßig verteilt durch die äußere Oberfläche dringen und so zu einer Erhöhung des Wärme- und Stoffaustausches innerhalb und außerhalb der Partikel beitragen.

Für 21 % Ausbrand; Kohle A2, Flamme P8

Die äußere Form verändert sich durch erhebliche Rundungen der Partikel zu einer mehr kugel- bzw. ballonförmigen Gestalt, wobei Ecken und Kanten jedoch noch sichtbar bleiben. Die Kornrundung ist im wesentlichen zurückzuführen auf eine beginnende Schwellung der nichtaromatischen Verbindungen sowie auf die sehr viel größere Reaktivität an den Ecken und Kanten der Kristalle.

Aus den ursprünglichen Poren sind an einigen bevorzugten Stellen Öffnungen von bis zu 10 - 20 µm entstanden. Ausserdem können sehr feine Partikel von < 0,5 µm an der äusseren Oberfläche als kondensierte Crackprodukte identifiziert werden, weil aufgrund der niedrigen Verbrennungstemperaturen Mineralstoffverflüchtigung und Kondensation ausgeschlossen werden kann. Es ist zu vermuten, daß sich aufgrund einer teilweisen Destillation innerhalb der Partikel ähnlich angelagerte Feinstpartikel befinden.

Für 34 % Ausbrand; Kohle A2, Flamme P8

Die überwiegende Mehrheit der Partikel zeigt keine Ecken und Kanten mehr. Die Reaktion im Partikel hat durch die Nutzung der inneren Oberfläche erheblich zugenommen.

Für 53 % Ausbrand; Kohle A2, Flamme P8

Die Reaktion läuft verstärkt innerhalb der Partikel ab. Es haben sich bereits einige kleine Aschekugeln gebildet. Ihre Entstehung ist auf lokale Anreicherung von reaktiveren Verbrennlichen zurückzuführen.

Für 69 % Ausbrand; Kohle A2, Flamme P8

Es formen sich zunehmende Anteile an kugelförmigen, zum Teil agglomerierten Aschekugeln und Brennstoffskeletten. Im starken Gegensatz dazu sind daneben noch einige Partikel mit eckiger Gestalt vorhanden, die lediglich an ihrer äußeren Oberfläche reagiert haben. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich dabei um quasi reinen Inertinit, der ohne Einschlüsse an Vitrinit und Exinit lediglich an der äußeren Oberfläche der Oxidation zur Verfügung steht.

Neben den REM-Aufnahmen wurden für den vorher diskutierten Oxidationsablauf Korngrößenverteilungen und Oberflächen gemessen. Bei allen Partikelmessungen muß ein zum Teil erhebliches Maß an streuenden Meßwerten in Kauf genommen werden, da eine auf vorausgegangenen Fotos erkennbare weite Verteilung von unterschiedlichen Verbrennungsgraden besteht.

Die Änderungen der mittleren Durchmesser d gegenüber ihren Eintrittswerten d_o sind als Funktion des Ausbrandes für Restkoks und Steinkohle mit ca. 23 % flüchtigen Bestandteilen für Parallelstrahlflammen in Bild 5.19 und für Drallstrahlflammen in Bild 5.20 gezeigt. In der Tendenz sieht man, daß der Restkoks (Flammen S5, S6 und P6) bis ca. 90 - 95 % Ausbrand die Korngröße nur gering ändert, während die Steinkohle (Flammen S3, S4, P5, P7 und P8) einen allmählichen Anstieg der mittleren Korngröße um bis zu ca. 50 % hat. Bei Restkoks und Steinkohle tritt oberhalb 90 - 95 % Ausbrand eine erhebliche Kornverkleinerung auf. Die Vergrößerung der Korngröße bei der Steinkohle ist (wie auch in den REM-Aufnahmen erkennbar) auf eine Schwellung mit dem Übergang von eckiger auf gerundete Form bei Volumenvergrößerung zurückzuführen. Bei beiden Brennstoffen ist davon auszugehen,

daß die an der äußeren Fläche durch Oxidationsvorgänge abgetragene Masse gering gegenüber dem inneren Anteil ist.

Die starke Reduzierung der Korngröße oberhalb von ca. 90 % Ausbrand ist zum überwiegenden Anteil auf die Bildung sehr kleiner Aschekugeln zurückzuführen, die vermehrt dann auftreten, wenn die Bindungskräfte des Porengerüstes mit geringem Restbrennstoffgehalt nicht mehr ausreichen, um dem chemischen und mechanischen Angriff standzuhalten.

Die Korngrößenreduzierung oberhalb von 90 % Ausbrand ist auch in Bild 5.20 für Drallstrahlflammen mit hohem Ausbrand erkennbar. Außerdem zeigt Bild E 5.4 auf der rechten Seite die Brennstoffreste von zwei Drallstrahlflammen mit 95 % Ausbrand und 99 % Ausbrand. Die qualitative Übereinstimmung bezüglich der Ascheformation und der Korngröße mit oben berichteten Meßergebnissen ist sehr gut.

Die in Bild 5.19 und 5.20 dargestellten Änderungen der Streuungsparameter n' zeigen bei allen untersuchten Flammen eine nur geringe Änderung mit dem Ausbrand. Die einzige klar erkennbare Tendenz ist in dem Abfall der Streuungsparameter oberhalb von 95 % Ausbrand zu sehen. Dies deutet darauf hin, daß in diesem Bereich überwiegend die größeren Partikel reduziert werden, da das Feinkorn bereits aus reiner Asche besteht. Das verbleibende Grobkorn besteht zum überwiegenden Teil aus Inertinit bzw. fest gebundenen Aromaten.

Die Ergebnisse der mit der BET-Methode gemessenen Oberflächen S gegenüber Eintrittswerten S_o sind ebenfalls in den Bildern 5.19, 5.20 und 5.16 als Funktion des Ausbrandes aufgetragen. Für die beiden Brennstoffgruppen Steinkohlen mit mittlerem (Bild 5.19 und 5.20) und hohem (Bild 5.16) Gehalt an flüchtigen Bestandteilen so-

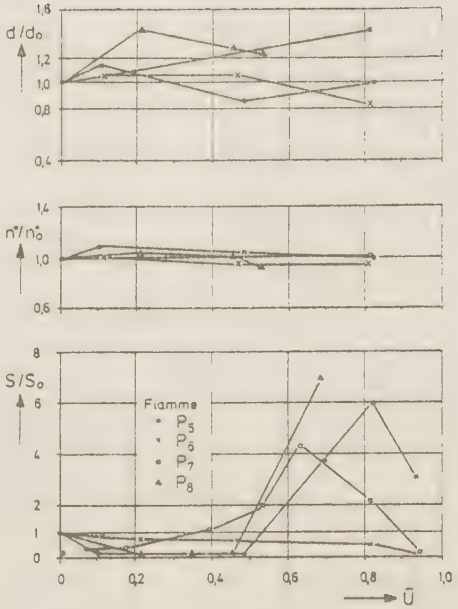


BILD 5.19 : KORNGRÖßENPARAMETER UND OBERFLÄCHE ALS FUNKTION DES UMSATZES FÜR PARALLEL-STRAHLFLAMMEN

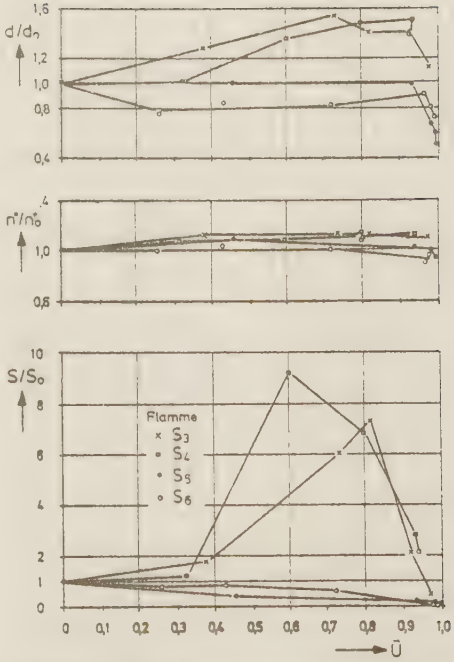


BILD 5.20 : KORNGRÖßENPARAMETER UND OBERFLÄCHE ALS FUNKTION DES UMSATZES FÜR DRALL-STRAHLFLAMMEN

wie für Restkoks (Bild 5.19 und 5.20) sind jeweils typische und gut übereinstimmende Werte gemessen worden.

Der Restkoks zeigt einen starken Abfall der spezifischen Oberfläche mit dem Ausbrand von Beginn der Verbrennung an. Die Oberfläche wird von ca. 80 m^2/g auf 1 m^2/g reduziert.

Bei den untersuchten Steinkohlen veränderte sich die Oberfläche bis etwa 30 - 50 % Ausbrand gering. In einigen Messungen konnte nachgewiesen werden, daß sich die Oberfläche auf ca. 1/5 bis 1/10 der Ausgangsoberfläche im Bereich von 0 - 30 % / 50 % reduziert. Oberhalb dieses Ausbrandes vergrößert sich S bis zu einem Maximalwert von ca. 5- bis 30facher Eingangsgröße zwischen 60 - 80 % Ausbrand. Mit weiterem Ausbrand reduziert sich die Oberfläche stetig und hat oberhalb von 95 % Ausbrand einen Wert von ca. 0,2- bis 0,5facher Ausgangsoberfläche.

Die Oberflächenreduzierung im Anfangsbereich wird im wesentlichen verursacht durch Porenschließungen aufgrund von Kondensation im Korn und durch Verschließen von meist kleineren Poren bei der Schwellung.

Der starke Anstieg bei 30 - 50 % Ausbrand zeigt eine erhebliche Erweiterung des inneren Reaktionsbereiches.

Der starke Abfall oberhalb von 60 - 80 % Ausbrand beruht, wie die stetige Oberflächenreduzierung bei dem Restkoks, auf der Verbindung vieler kleinerer Poren zu wenigeren großen Transportkanälen bis hin zum Brennstoffskelett.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Kohlezusammensetzungen zeigt grundsätzlich folgende Tendenzen:

- Kohle mit hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen hat sowohl eine größere Oberfläche bei der unverbrannten Kohle, als auch einen höheren Maximalwert der Ober-

fläche während des Verbrennungsablaufes gegenüber Kohle mit niedrigem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen.

- Hoher Aschegehalt führt zu einem geringeren Maximalwert der Oberfläche während des Verbrennungsablaufes, weil die Asche die Zugänglichkeit und Erweiterung von Feinporen behindert.

- Bei Kohlen mit sehr hohem Inkohlungsgrad, z.B. Anthrazit, wird sowohl die Oberfläche der unverbrannten Kohle als auch der Maximalwert bei der Verbrennung geringer sein. Die Ursache liegt in dem hohen Anteil an Inertinit bzw. in dem hohen Anteil vielringiger Aromaten, die kaum eine nutzbare innere Oberfläche haben.

Neben vielen Einzelergebnissen ist insbesondere der grosse Anteil des Reaktionsablaufes innerhalb der Partikel, d.h. der innerkinetische Bereich, von erheblicher Bedeutung für das Verstehen der einzelnen Oxidationsabläufe. Bei der Frage einer möglichst generellen Aussage für andere Kohlesorten konnten REM-Aufnahmen früherer IFRF-Arbeiten [77] aufzeigen, daß sowohl bei Anthrazit als auch bei Gasflammkohle die innere Reaktion einen bedeutenden Anteil hat. Im übrigen trifft dieses tendenzielle Verhalten auch bei "jüngeren" festen Brennstoffen von Braunkohle bis Holz zu [71], [75]. Es zeigt sich also, daß der Korngrößeneinfluß auf den Verbrennungsablauf mit ansteigendem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen abnimmt.

Als Konsequenz daraus wird es erforderlich, daß zur relevanten Beschreibung der inneren Transportvorgänge neben der Diffusion durch "Molekularkanäle" die freie Diffusion durch "Transportkanäle" berücksichtigt werden muß.

6. Der Reaktionsablauf bei der Verbrennung von feinkörnigen Brennstoffen

Auf Basis der vorausgegangenen Ausarbeitungen werden in diesem Abschnitt die relevanten Vorgänge bei der Umsetzung von festen Brennstoffen beschrieben und modellmäßig formuliert. Abschließend werden die Reaktionsparameter aus den experimentellen Untersuchungen hergeleitet und diskutiert.

6.1 Vorstellungen über den physikalisch-chemischen Ablauf bei der Verbrennung fester Brennstoffe

Die Betrachtung geht aus von festen Brennstoffen, insbesondere von Steinkohlen, die im getrockneten Zustand aus brennbarer Substanz und Mineralstoffen bestehen.

Durch die Mineralstoffe im Brennstoff kommt es vor allem bei den sauren Komponenten während des Verbrennungsablaufes oberhalb 1500 K zu einer Reduzierung der aktiven Oberfläche, weil ein Teil der Fläche durch verdampfte Mineralstoffkomponenten abgedeckt wird. Der Einfluß auf die Reduzierung der inneren Transportgrößen wird mit steigendem Aschegehalt verstärkt. Unterhalb von 700 - 800 K ist ein katalytischer Einfluß durch die Mineralstoffe wahrscheinlich.

Die Verbrennlichen Vitrinit, Exinit und Inertinit sind, abhängig vom Inkohlungsgrad, unterschiedlich bezüglich ihrer Massen- und Flüchtigenanteile verteilt (s. Bild 5.12). Allgemein ist die Abhängigkeit des individuellen Flüchtigengehalts bei Exinit am größten und bei Inertinit am geringsten. Die Kohlechemie geht davon aus, daß das Grundelement der Kohle aus Clustern von 2 - 10 aromatischen Ringen besteht, die zum Teil direkt, d.h. über

die C - C-Bindungen und zum Teil durch aliphatische Brücken verbunden sind.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Verbrennlichen nach den Gruppen der Aromaten und Nichtaromaten bzw. den festen und flüchtigen Verbrennlichen unterschieden. Die Aromaten sind im wenig reaktiven Inertinit angereichert, der eine sehr dichte Struktur und eine geringe innere Oberfläche besitzt.

Prinzipiell läuft der Umsatz von festen Brennstoffen in zum Teil überlagerten Ablaufphasen ab.

Bei der schnellen Aufheizung, wie sie bei technischen Flammen üblich ist, kommt es im Anfangsbereich der Verbrennung oberhalb 300 °C zur Abspaltung und Umsetzung von instabilen oder leicht gebundenen Gruppen, überwiegend sind das nichtaromatische Gruppen bzw. flüchtige Bestandteile. Je höher das Temperaturniveau und der Temperaturgradient und je niedriger die Mischung ist, desto mehr gasförmige Zwischenprodukte entstehen. Die Zwischenprodukte, die zu erheblichen Teilen aus abgespaltenen Seitenketten der aromatischen Kerne abstammen, treten auch in fester Phase in Form von Ruß und Koks auf. Im Bereich niedriger Temperaturen und Aufenthaltszeiten ist mit einer fraktionierten Abdestillation im Korn und Kondensation an der äußeren Oberlfäche sowie mit der Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu rechnen.

Bei allen Vorgängen ist die Umsetzung mit dem Sauerstoff von entscheidender Bedeutung. Die Oxidation läuft bei hohen Temperaturen und geringem Inertinitgehalt ($\sim$ aromatischer Anteil $\sim$ feste Verbrennliche) im Anfangsbereich zum erheblichen Teil in der Gasphase ab, während bei niedrigen Temperaturen und hohen Inertinitgehalten der Anteil der heterogenen Reaktion wächst. Im Prinzip lau-

fen homogene und heterogene Reaktionen parallel, jedoch mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit, ab. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist hauptsächlich von Temperatur, Konzentration und Brennstoffstruktur abhängig. Da mit zunehmendem Umsatz der relative Gehalt an Inertinit ansteigt, weil Exinit und Vitrinit schneller reagieren, wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei den aromatischen Anteilen nach anfänglich langsamem Ablauf schneller ansteigen als bei den nichtaromatischen Anteilen, was auch zusätzlich durch die ansteigende Porosität unterstützt wird. Daher kommt es nach Überschreitung eines bestimmten Ausbrandes zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit der festen Verbrennlichen gegenüber den flüchtigen Verbrennlichen.

Mit den aus Messungen, Fotos und Beobachtungen erhaltenen Kenntnissen soll ein vereinfachtes mittleres Bild des Verbrennungsablaufes am Partikel aufgezeigt werden.

Unverbranntes Korn

Das Korn hat eine vieleckige zerklüftete Form mit einigen Rissen von ca. 10 bis 100 nm, die eine direkte Teilnutzung der inneren Austauschfläche zulassen.

An der Oberfläche größerer Partikel sind sehr kleine Partikel von ca. 0,5 bis 15 µm Korngröße angelagert, so daß das Grobgut eine erheblich größere Oberfläche besitzt als es den jeweiligen gemessenen Korngrößen entspricht.

5 - 10 % Ausbrand

Die Form der Partikel rundet sich etwas durch Schwellung und bevorzugte Reaktion an den Ecken und Kanten. Es ent-

stehen einige wenige äußere Entgasungsporen, so daß zunehmend Zugang zum inneren Brennstoff besteht. Die Porenbildung wird durch hohe Gehalte an flüchtigen Bestandteilen bzw. Vitrinit und Exinit begünstigt. Ursprünglich angelagerte Feinpartikel werden erheblich verringert. Ein Teil der Entgasungsprodukte wird in der Gasphase oxidiert und ein geringer Anteil kondensiert zu feinen Ruß- und Kokspartikeln.

20 - 30 % Ausbrand

Die überwiegende Mehrheit der Partikel hat keine eckige Form mehr. Lediglich beim Inertinitanteil bleiben die Ecken erhalten.

Einige Poren haben die Größe von ca. 1/5 bis 1/10 der Partikelgröße und sind untereinander verbunden. Der molekulare und konvektive Transport innerhalb des Partikels nimmt stark zu. Innere Hohlräume entstehen durch Porenverbindungen und die Reaktion findet zunehmend im Korn statt. Dabei kommt es insbesondere bei den geologisch jungen und hochaschehaltigen Kohlen durch die im Korn kondensierten Anteile zu einer Verringerung der leicht zugänglichen Oberflächen.

50 - 60 % Ausbrand

Die Reaktion findet überwiegend im Innern des Partikels statt, weil die nutzbare innere Oberfläche wesentlich größer als die äußere Oberfläche ist. Die Gesamtoberfläche hat sich gegenüber der Rohkohle 5- bis 30-fach vergrößert. Die reaktionsträgeren Anteile, die nur an ihrer äußeren Oberfläche reagieren, sind auch innerhalb des Partikels separiert. Außerdem haben sich be-

reits einige kleine kugelförmige Partikel gebildet, die fast nur aus reiner Asche bestehen.

Die Diffusion durch Feinstporen ist von geringer und nur lokaler Bedeutung, weil der Sauerstoff über genügend große Poren (Transportkanäle) transportiert werden kann.

80 - 90 % Ausbrand

Die Partikel werden immer mehr zu einem Skelett von Restbrennstoff und Asche überführt und die Formation von Aschekugeln nimmt zu. Die Korngröße wird reduziert aufgrund der geringen Bindung der Restverbrennlichen. Am Partikel werden einzelne Teilbestandteile des ursprünglichen Korns vorzugsweise an Schwachstellen abgetrennt.

Große unverbrannte Restbrennstoffpartikel bestehen überwiegend aus Inertinit. Porendiffusion in den Feinstporen findet kaum noch statt.

95 - 100 % Ausbrand

Das ursprüngliche Partikel ist nicht mehr indentifizierbar, weil daraus fast ausschließlich kleinere kugelförmige, zum Teil agglomerierte aschereiche Partikel entstanden sind, die eine Einzelgröße von ca. 0,5 - 30 µm haben. Überwiegend im Grobkorn sind einige Brennstoffreste eingeschlossen. Umsatzbestimmend wird die Oberflächenreaktion des Inertinits.

Bei Zusammenfassung aller Meßergebnisse und Beobachtungen zeigt sich deutlich, daß die Brennstoffoxidation weder durch eine homogene Volumenreaktion noch durch eine Oberflächenreaktion beschrieben werden kann. Stattdessen finden inhomogene Volumenreaktionen statt, die näherungsweise isotherm ablaufen. Dies trifft im Partikelbereich bei flüchtigen und festen Verbrennlichen zu. Im Mikrobereich handelt es sich für alle Komponenten zunächst um Oberflächenreaktionen mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit einzelner Komponenten.

Die Reaktionsbeschreibung mit einzelnen Elementen ist nicht geeignet, die Verbrennungscharakteristik und damit den tatsächlichen Ablauf richtig wiederzugeben. Stattdessen kann mit sich ähnlich verhaltenden Gruppen eine gute Wiedergabe der Oxidationscharakteristik erhalten werden.

Eine Aufteilung in äußere und innere Reaktionsfläche mit sich stetig verringerndem Reaktionsvolumen (core shrinking) entspricht nicht dem reaktionsmäßigen Ablauf bei der Kohleoxidation. Stattdessen sind die Übergänge von äußerem und innerem Reaktionsanteil stetig, wobei jedoch der weitaus größte Anteil innerhalb der Partikel abläuft. Eine Abgrenzung durch die Bereiche kinetischer Ablauf, Poren- und Grenzschichtdiffusion ist nicht oder nur willkürlich möglich.

Die Transportvorgänge im Partikelbereich können mit effektiven bzw. scheinbaren Größen für Diffusion, Sorption und Reaktion relevant beschrieben werden.

6.2 Reaktionsmodell für entgasende feste Brennstoffe

Aus der polymeren Struktur fester Brennstoffe ist leicht zu erkennen, daß eine Beschreibung des wahren Ablaufes bei der Verbrennung an der Unkenntnis elementarer Reaktionsabläufe scheitert. Statt einer Beschreibung des wahren, elementaren Reaktionsablaufes wird auf eine Beschreibung des Reaktionsmechanismus mit effektiven bzw. resultierenden Abläufen übergegangen.

Die einfachste sinnvolle Beschreibung des Reaktionsablaufes geht von einer einstufigen Bruttoreaktion mit statistischer Verteilungsfunktion für die Aktivierungsenergie aus. Ein solches Modell wurde bereits von Anthony [51] und Hanbaba [96] für die Beschreibung der Kohlepyrolyse verwendet.

In dem Ansatz

$$- \frac{dC}{dt} = \bar{K} \; (C_o - C) \qquad (6.1)$$

ist

$$C - C_o = C_o \exp - \int_o^t k_o \cdot \exp - \frac{E}{Rm \cdot T} \cdot dt \qquad (6.2)$$

und

$$\bar{K} = \int_o^E k_o \cdot f(E) \cdot \exp - \frac{E}{Rm \cdot T} \cdot dE \qquad (6.3)$$

Die Funktion für die um einen Mittelwert streuende Aktivierungsenergie lautet:

$$f\,(E) = \frac{1}{\bar{\sigma} \cdot \sqrt{2\pi}} \quad \exp - \left[\frac{(E-E_o)^2}{2 \cdot \bar{\sigma}^2}\right] \qquad (6.4)$$

Eine solche empirische Verteilungsfunktion ist prinzipiell gerechtfertigt, weil Kohle aus einer Vielzahl von unterschiedlich gebundenen Bestandteilen zusammengesetzt ist. Allerdings führen die unterschiedlichen Bindungen zu ebenso streuenden Reaktionsordnungen und Frequenzfaktoren.

Eine verbesserte Beschreibung des Reaktionsablaufes wird durch die Aufteilung des Brennstoffes in Gruppen mit ähnlichem Reaktionsverhalten erreicht. Das ähnliche Reaktionsverhalten zeichnet sich durch jeweils typische Aktivierungsenergien mit geringer Streuung aus.

Vorausgesetzt wird, daß die Bindungsenergien innerhalb einer Gruppe sehr eng verteilt sind, so daß z.B. die mittleren Reaktionsdaten für Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor eine hinreichende Beschreibung ermöglichen und der Randbedingung

$$\lim_{E \to \bar{E}} \Delta E = \varepsilon' \cdot E \qquad \text{und}$$

$$\lim_{k_o \to \bar{k}_o} \Delta k_o = \varepsilon' \cdot k_o \qquad (6.5)$$

genügen, wobei ε' eine sehr kleine Zahl ist.

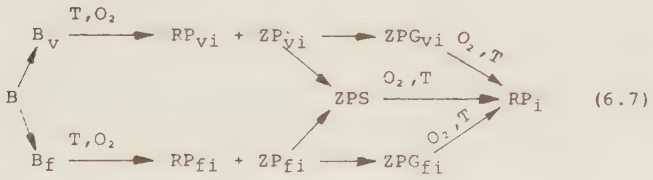
Die wesentlichsten unterscheidbaren Gruppe sind Aromaten, Aliphate, Äther, Carbonyle und Carboxyle. Eine Eliminierung einzelner Gruppen ist bei Kohle aufgrund der geringen Mengenanteile und wegen des ähnlichen Verhaltens zu den Hauptgruppen der Aromaten und Aliphate möglich.

Um aus meßtechnisch zugänglichen Größen Reaktionsdaten ermitteln zu können, wird angenommen, daß die Reaktions-

geschwindigkeiten für die Aromaten proportional der des festen Brennstoffes ist und für die Aliphaten und Restgruppen proportional der flüchtigen Bestandteile ist.

$$RG_{arom.} \sim RG_f \quad \text{und}$$
$$RG_{nichtarom.} \sim RG_v \qquad (6.6)$$

Unter Berücksichtigung der experimentellen und theoretischen Untersuchungsergebnisse und für den Verbrennungsablauf von entgasenden festen Brennstoffen wird das nachfolgende Reaktionsmodell vorgeschlagen:



(6.7)

Unmittelbar aus dem Reaktionsschema ist zu erkennen, daß einzelne untergeordnete elementare Reaktionsschritte nicht berücksicht werden. Stattdessen sind elementare Schritte,die sich bezüglich ihrer Reaktionsabläufe ähnlich verhalten, im Kollektiv erfaßt.

Das Reaktionsmodell wird wie folgt erläutert:

- Die Pfeile ohne Bezeichnungen geben die jeweiligen Unterteilungen der Ursprungsstoffe (B, ZP_f und ZP_v) an.

- Bei den Pfeilen mit Bezeichnungen (O_2, T) findet eine Umwandlung der Ursprungsstoffe (B_v, B_f, ZPG und ZPS)

durch Einwirkung von Sauerstoffkomponenten und von Wärme statt.

- Ausgangsstoff ist das Verbrennliche (B), das unterteilt wird in die festen Verbrennlichen (B_f, für fixed combustibles) und in die flüchtigen Verbrennlichen (B_v für volatiles). Dabei handelt es sich bei beiden Gruppen um ursprünglich feste Verbindungen. Die Bestandteile innerhalb einer Gruppe haben ein ähnliches Reaktionsverhalten, was insbesondere durch nahezu übereinstimmende Bindungsenergien charakterisiert wird (s. Gleichung 6.5).

  Berücksichtigt wird jedoch eine unterschiedliche Alterung aufgrund individueller geothermischer Einflüsse, z.B. durch verschiedene Temperatur-Zeitgeschichte bei der Inkohlung und Strukturänderungen, die bei der Brennstoffaufbereitung auftreten können (z.B. durch Vorwärmung, Voroxidation und Gitterdeformation bei der Feinmahlung).

- In der nächsten Stufe des Modells findet die thermische und oxidative Umwandlung der einzelnen Brennstoffgruppen statt. In diesem Reaktionsschritt ist ein Aktivierungsschritt ähnlich einer Startreaktion und die Massenänderung aufgrund der Oxidation zu den Reaktionsprodukten und zu den Zwischenprodukten enthalten. Außerdem beinhaltet diese Stufe Sekundärzersetzungen und Kondensationsvorgänge.

- Die letzte Reaktionsstufe beginnt bei den gasförmigen und festen Zwischenprodukten (d.h. ZPG und ZPS) und geht direkt oder über weitere, im Modell nicht dargestellte Zwischenschritte zu den Reaktionsprodukten über. Unterschiedliches Reaktionsverhalten der ursprünglich aus den Anteilen B_v und B_f stammenden Zwi-

schenprodukte mit gleicher Zusammensetzung besteht nicht.

Die vertikale Erweiterung des Modells ist möglich, wenn es gelingt, weitere charakteristische Brennstoffunterteilungen mit überschaubarem Aufwand durchzuführen. Eine horizontale Erweiterung macht die Identifizierung weiterer Zwischenschritte (z.B. flüssige Zwischenprodukte) erforderlich.

Das vorliegende Modell beinhaltet keine Einschränkung für die Anwendung zur Berechnung des Verbrennungsablaufes unter technischen Bedingungen.

Nachfolgend werden die Einzelschritte des Modells für die technische Verbrennung formuliert.

Die Reaktionen des Modells (6.7) lassen sich in Form einzelner Bruttobeziehungen zusammenfassen zu:

$$B_v + \nu_v \cdot O_2 \xrightarrow{K_v} RP_{vi} + ZP_{vi} \qquad (6.8)$$

$$B_f + \nu_f \cdot O_2 \xrightarrow{K_f} RP_{fi} + ZP_{fi} \qquad (6.9)$$

$$ZPG_v + \nu_g \cdot O_2 \xrightleftharpoons{K_g} RP_{vi} \qquad (6.10)$$

$$ZPG_f + \nu_g \cdot O_2 \xrightleftharpoons{K_g} RP_{fi} \qquad (6.11)$$

$$ZPS + \nu_S \cdot O_2 \xrightarrow{K_S} RP_i \qquad (6.12)$$

Bei der Verbrennung gilt allgemein:

- für die Reaktionsprodukte i:

$$RP_{vi} = (H_2O + CO_2)_v$$
$$RP_{fi} = (H_2O + CO_2)_f \qquad (6.13)$$

- für die gasförmigen Zwischenprodukte i:

$$ZPG_{vi} = (H_2 + CO)_v$$
$$ZPG_{fi} = (H_2 + CO)_f \qquad (6.14)$$

- für das feste Zwischenprodukt:

$$ZPS = C \qquad (6.15)$$

Bei der Auslegung von Feuerungsanlagen ist anzustreben, den Ausbrand als Funktion von Ort und Zeit zu kennen, damit Maßnahmen zur Optimierung der Wärmeübertragung und zur Schadstoffreduktion wirkungsvoll eingesetzt werden können.

Zur Ermittlung der lokalen Wärmefreisetzung ist eine Bestimmung des C- und H-Umsatzes von flüchtigen und festen Verbrennliche· erforderlich, da die Reaktionsenthalpien der Zwischenprodukte und der Reaktionsprodukte erheblich voneinander abweichen. Bei der technischen Verbrennung können dazu die zwei folgenden Vereinfachungen zugrunde gelegt werden:

1. <u>Es entstehen keine Zwischenprodukte</u>

   Diese Vereinfachung bedeutet eine starke Einschränkung der tatsächlichen Vorgänge und ist nur bei hochinkohlten Brennstoffen mit überstöchiometrischer Verbrennung auch im lokalen Bereich anwendbar. Anwenden läßt sich diese Vereinfachung, wenn die folgenden Bedingungen eingehalten werden:

$$\lim \left(\frac{H_2}{H_2O}\right)_{v,f} \longrightarrow 0 \quad \text{und}$$
$$\lim \left(\frac{CO}{CO_2}\right)_{v,f} \longrightarrow 0 \qquad (6.16)$$

2. Alle Zwischenprodukte gehen von den flüchtigen Verbrennlichen aus.

Mit dieser Vereinfachung kann der Verbrennungsablauf von festen Brennstoffen ohne eine nennenswerte Einschränkung der tatsächlichen Vorgänge berechnet werden. Die nachfolgenden Bedingungen sind im allgemeinen erfüllt.

$$\left(\frac{CO}{CO_2}\right)_v >> \left(\frac{CO}{CO_2}\right)_f$$

und (6.17)

$$\left(\frac{H_2}{H_2O}\right)_v >> \left(\frac{H_2}{H_2O}\right)_f$$

sowie

$$ZPS_v >> ZPS_f \qquad (6.18)$$

Die Teilumsätze für die Reaktionsprodukte der flüchtigen und festen Verbrennlichen lassen sich daraus berechnen zu:

$$(H_2O)_v = H_2O_{max,v} \cdot U_{hv} - H_2$$

und (6.19)

$$(CO_2)_v = CO_{2max,v} \cdot U_{cv} - CO$$

sowie

$$(H_2O)_f = H_2O_{max,f} \cdot U_{hf}$$

und (6.20)

$$(CO_2) = CO_{2max.f} \cdot U_{cf}$$

Mit der für den technischen Verbrennungsablauf von festen Brennstoffen gültigen Vereinfachung, daß alle

Zwischenprodukte von den flüchtigen Verbrennlichen ausgehen, erhält man aus dem Reaktionsmodell (6.7) folgende Bruttobeziehungen:

- für die erste Reaktionsstufe:

$$B_v + \frac{3}{2} O_2 \xrightarrow{K_{v1}} (CO_2 + H_2O)_v \qquad (6.21)$$

$$B_v + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{K_{v2}} C + CO + H_2 \qquad (6.22)$$

und

$$B_f + \frac{3}{2} O_2 \xrightarrow{K_f} (CO_2 + H_2O)_f \qquad (6.23)$$

- für die Reaktionen der Zwischenprodukte:

$$C + O_2 \xrightarrow{K_3} CO_2 \qquad (6.24)$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \underset{K_4'}{\overset{K_4}{\rightleftharpoons}} CO_2 \qquad (6.25)$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \underset{K_5'}{\overset{K_5}{\rightleftharpoons}} H_2O \qquad (6.26)$$

Die Differentialgleichungen für die Berechnung der Einzelkonzentrationen erhält man mit den Voraussetzungen:

- Der H_2O-Anteil aus den Reaktionen (6.21) und (6.23) ist vernachlässigbar gering. Die H_2O-Bildung läuft nur über die Zwischenreaktion (6.26) ab.

- Die Reaktionsordnungen der festen Komponenten n_{Bv}, n_{Bf} und n_C gehen gegen 0.

- Die Reaktionsordnungen der gasförmigen Komponenten n_O, n_{CO}, n_{H_2}, n_{CO_2}, n_{H_2O} gehen gegen 1.

Damit können die Konzentrationsänderungen beschrieben werden, mit

$$\frac{d\,[B_V]}{dt} = -\,(K_{V_1} + K_{V_2})\,[O_2] = -\,K_V\,[O_2] \qquad (6.27)$$

$$\frac{d\,[B_f]}{dt} = -\,K_f \cdot [O_2] \qquad (6.28)$$

$$\frac{d\,[C]}{dt} = (K_{V_2} - K_3)\,[O_2] \qquad (6.29)$$

$$\frac{d\,[CO]}{dt} = (K_{V_2} - K_4)\,[O_2] + K_4' \cdot [CO_2] \qquad (6.30)$$

$$\frac{d\,[H_2]}{dt} = (K_{V_2} - K_5)\,[O_2] + K_5' \cdot [H_2O] \qquad (6.31)$$

$$\frac{d\,[CO_2]}{dt} = (K_{V_1} + K_f + K_3 + K_4 \cdot [CO])\,[O_2] - K_4' \cdot [CO_2] \qquad (6.32)$$

$$\frac{d\,[O_2]}{dt} = -(K_V + K_f + K_3 + K_4 \cdot [CO] + K_5 \cdot [H_2])\,[O_2] + K_4' \cdot [CO_2] + K_5' \cdot [H_2O] \qquad (6.33)$$

Die Anfangsbedingungen für t = 0 lauten:

$$\begin{aligned} [B_V] &= [B_V]_0 & [CO] &= 0 \\ [B_f] &= [B_f]_0 & [H_2] &= 0 \\ [O_2] &= [O_2]_0 & [CO_2] &= 0 \\ [C] &= 0 & [H_2O] &= 0 \end{aligned} \qquad (6.34)$$

Die Lösungen des obigen Gleichungssystems können mit Hilfe numerischer Methoden erhalten werden.

Eine analytische Lösung wird im folgenden angegeben, mit der Voraussetzung, daß die Zwischenproduktkonzentrationen gering sind (d.h. ca. $[CO] < 3\ \%, [H_2] < 3\ \%$) und die Rückreaktionen vernachlässigt werden können.

Für den Sauerstoff:

$$\frac{d\,[O_2]}{dt} = - K_I \cdot [O_2] \tag{6.35}$$

mit $K_I = K_{V_1} + K_{V_2} + K_3 + K_4 \cdot [CO] + K_5 \cdot [H_2]$

wird

$$[O_2]_t = [O_2]_o \cdot \exp - K_I \cdot t \tag{6.36}$$

Für Kohlendioxid:

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = K_{II}\ [O_2]_o \cdot \exp - K_I \cdot t \tag{6.37}$$

mit $K_{II} = K_{V_1} + K_f + K_3 + K_4 \cdot [CO]$

erhält man

$$[CO_2]_t = [CO_2]_o \cdot \frac{K_{II}}{K_I} (1 - \exp - K_I \cdot t) \tag{6.38}$$

Für Kohlenmonoxid:

$$\frac{d\,[CO]}{K_{V_2} - K_4 [CO]} = [O_2]_o \cdot \exp - (K_I \cdot t)dt \tag{6.39}$$

mit $K_I >> K_4 [CO]$

lautet die Lösung von Gleichung (6.39)

$$[CO]_t = \frac{K_{V2}}{K_4} \left[1-\exp-\left([O_2]_o \cdot \frac{K_4}{K_I} \left(1-\exp-K_I \cdot t\right)\right)\right] \qquad (6.40)$$

Für Wasserstoff

erhält man durch Koeffizientenvergleich analog zu [CO]

$$[H_2]_t = \frac{K_{V2}}{K_5} \left[1-\exp-\left([O_2]_o \cdot \frac{K_5}{K_I} \left(1-\exp-K_I \cdot t\right)\right)\right] \qquad (6.41)$$

Die Konstanten K_i bzw. K_{ij} können unter Einbeziehung der Diffusionsvorgänge aus den Meßwerten berechnet werden.

Die Kopplung der Reaktionsabläufe mit den Diffusionsvorgängen wird mittels der in Abschnitt 3 beschriebenen Grundlagen durchgeführt.

Unter Bezugnahme auf die der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegten experimentellen Untersuchungen und des beschriebenen Reaktionsmodells werden in Abschnitt 6.3 die Reaktionsparameter berechnet.

6.3 Herleitung der Reaktionsparameter

Zur Herleitung der Reaktionsparameter wurden folgende Annahmen und Vereinfachungen berücksichtigt:

- Die Oxidation der am Reaktionsbeginn rasch austretenden gasförmigen Zwischenprodukte läuft schneller ab als die Entgasung.

- Aktivierung, Abspaltung, Sorption, Oxidation und Transport werden mit effektiven Bruttobeziehungen beschrieben.

- Die Gas- und Feststofftemperaturunterschiede sind gering, so daß in der Praxis mit einer einheitlichen Temperatur gerechnet werden kann.

- Die Reaktionsordnungen können bei der komplex strukturierten Kohle nur abgeschätzt werden. Im tatsächlichen Reaktionsablauf gibt es eine zumindest zweidimensionale Verteilung der Reaktionsordnungen, die zum einen von der momentanen mikrolokalen Anordnungsverteilung (z.B. Flächen- oder Eckenverteilung) und außerdem von der Verschiebung der Anordnungen mit dem Umsatz abhängt.

Im Mikrobereich (Molekülbereich) liegen die Reaktionspartner in stöchiometrischen Konzentrationen vor, so daß die Reaktionsordnungen addiert werden können. Im Partikelbereich liegen die Brennstoffkomponenten im erheblichen Überschuß vor. Demgegenüber muß der Sauerstoff erst zum Reaktionsort transportiert werden, so daß kein ständiger Sauerstoffüberschuß vorliegt. Dadurch lassen sich die Reaktionsordnungen annähern zu:

$$n_B << 1 \quad \text{bzw.} \quad n_B \simeq 0$$

$$n_O > 0 \quad \text{bzw.} \quad n_O \simeq 1 \qquad (6.42)$$

Für feste Brennstoffe und insbesondere für Kohle gibt es bisher keine Arbeit, aus der die Reaktionsordnungen n_O, n_B übertragbar hervorgehen. Es wird daher in der Berechnung der Reaktionsdaten mit der Annäherung nach (6.42) gerechnet und diese Annäherung als normierter Standardfall betrachtet.

Somit vereinfachen sich die nachfolgenden Bilanzbeziehungen für die Brennstoff- und Sauerstoffkomponenten. Prinzipiell können natürlich auch beliebige Reaktionsordnungen, Orientierungs- und Zwischenschritte aufgenommen werden, falls deren Reaktionsdaten und Anteile bekannt sind.

Ausgangspunkt der Herleitung sind die Grundlagen in Abschnitt 3 und das Reaktionsmodell in Abschnitt 6.2 sowie die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.

Die Änderung der Sauerstoffkonzentration kann im Partikelbereich allgemein beschrieben werden mit der Änderung durch Diffusion und Reaktion.

$$\frac{dC_O}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C_O}{\partial x} + \Sigma RG_O \qquad (6.43)$$

Unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse mit $\Sigma ZP < 0{,}5$ % kann für den Reaktionsterm gesetzt werden:

$$\Sigma RG_O = -\frac{1}{M_B} \frac{d[B]}{dt} = -\left[\frac{1}{M_{Bv}} \frac{d[B_v]}{dt} + \frac{1}{M_{Bf}} \frac{d[B_f]}{dt}\right] \qquad (6.44)$$

Im allgemeinen gilt für die Molmassen in guter Näherung:

$$M_B = M_{Bv} = M_{Bf}$$

Damit wird:

$$\Sigma RG_O = -\frac{1}{M_B} \left[\frac{d[B_v]}{dt} + \frac{d[B_f]}{dt}\right] \qquad (6.45)$$

$$\Sigma RG_O = -\bar{K} C_{Og} = -C_{Og} (\bar{K}_v + \bar{K}_f) \qquad (6.46)$$

Bei Aufteilung in die C- und H-Verbindungen der einzelnen Fraktionen erhält man durch

$$\Sigma RG_O = -(\bar{K}_{cv} + \bar{K}_{hv} + \bar{K}_{cf} + \bar{K}_{hf}) \cdot C_{Og} \qquad (6.47)$$

Die Sauerstoffbilanz nach Gleichung (6.43) führt zu den schon in Abschnitt 3 gezeigten Lösungen (Gleichungen 3.45 bis 3.50).

Es ist sowohl in dieser Arbeit mit den im Anhang gezeigten REM-Aufnahmen als auch in den Arbeiten von Srinivas [73] und Groeneveld [75] experimentell nachgewiesen, daß während der Umsetzung von festen Brennstoffen ein stark unterschiedlicher Transportmechanismus wirksam wird.

Zur Verdeutlichung der damit eingeführten Vereinfachungen werden nachfolgend die tatsächlichen Abläufe bei der Korndiffusion untersucht.

Die Diffusionsvorgänge im Korn setzen sich zusammen aus der Diffusion der sorptiv gebundenen Moleküle und der Knudsendiffusion durch Molekularkanäle sowie der Diffusion der freien Gasmoleküle durch Transportkanäle. Die Massenbilanz im Partikel ist bei Zusammenfassung der Transportkoeffizienten für sorptive Diffusion (Oberflächendiffusion) und für Knudsen-Diffusion (Index K)

$$\varepsilon \frac{dc_D}{dt} + \frac{dc_K}{dt} = \varepsilon \cdot D_D \frac{d^2c_D}{dx^2} + D_K \frac{d^2c_K}{dx^2} - (K_K \cdot C_K + K_D \cdot C_D) \qquad (6.48)$$

Eine analytische Lösung ist bei linearem Zusammenhang von C_K und C_D möglich. Ein nichtlinearer Verlauf stellt sich bei höheren Konzentrationen ein, wenn die Analogie zum Raoultschen Gesetz keine Gültigkeit mehr hat.

Mit der Vereinfachung des linearen Zusammenhangs von

$$\alpha = \frac{C_K}{C_D} \tag{6.49}$$

sowie durch Zusammenfassung von

$$K \cdot C_D = K_K \cdot C_K + K_D \cdot C_D \tag{6.50}$$

wird Gleichung (6.48)

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{d^2C_D}{dx^2} \left(\frac{D_D + D_K}{1 + \frac{\alpha}{\varepsilon}} \right) - \frac{K \cdot C_D}{\alpha + \varepsilon} \tag{6.51}$$

Mit effektiven Größen für

$$D_S = \frac{D_D + D_K}{1 + \frac{\alpha}{\varepsilon}} \quad \text{und} \quad K_e \cdot C = \frac{K \cdot C_D}{\alpha + \varepsilon} \tag{6.52}$$

erhält man

$$\frac{dC}{dt} = D_S \frac{d^2C}{dx^2} - K_e \cdot C \tag{6.53}$$

Gleichung (6.53) stimmt formal mit Gleichung (6.48) überein. Es wurden jedoch erhebliche Vereinfachungen bezüglich der Zusammenfassung von Diffusionskoeffizienten in den Bereichen der molekularen Diffusion, der Knudsen-Diffusion und der Diffusion der Sorptionsschichten getroffen. Ähnlich und analog zu der Überlagerung bei den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann für den Diffusionskoeffizienten D_S in Gleichung (6.53) gesetzt werden:

$$D_S = \frac{1}{\frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_D}} \tag{6.54}$$

Zur Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten und dessen Änderung mit dem Brennstoffumsatz kann prinzipiell die Beziehung nach Carberry [97] und Satterfield [98] verwendet werden:

$$D_S = \frac{\varepsilon \cdot D}{\tau} \qquad (6.55)$$

Das Porenlängenverhältnis "τ" wird häufig mit 1,41 angegeben, wobei jedoch auch Werte bis zu 10 möglich sind [97].

Im Bereich der Knudsendiffusion ist "D_i" vom Porenradius und somit von der Porosität abhängig. Damit erhält man für $\tau \sim \frac{1}{\varepsilon}$

$$D_S \sim \varepsilon^2 \cdot D \qquad (6.56)$$

Die Temperaturabhängigkeit von D ist im Knudsen-Bereich geringer ($\sim T^{0,5}$) als bei der molekularen Diffusion ($\sim T^{1,75}$).

Die experimentellen Untersuchungen der Partikel- und Porenstruktur haben, wie in Abschnitt 5 gezeigt, eindeutig bestätigt, daß die Umsetzung zum wesentlichsten Teil innerhalb der Partikel abläuft und es neben Reaktion, Sorption und Knudsendiffusion zum freien Diffusionstransport innerhalb der Partikel kommt. Berücksichtigt wird dies mit den oben diskutierten Beziehungen für die effektiven Transportgrößen.

Da es jedoch im Rahmen dieser Untersuchungen nicht möglich war, die Diffusionskoeffizienten zu messen, wird für diese Arbeit der nachfolgende halbempirische Ansatz verwendet:

$$D_s = D_{so} \cdot \frac{T}{T_o} \left(\frac{S/S_o}{1+S/S_o} \right)^m \qquad (6.57)$$

Die Einzelgrößen in diesem Ansatz haben folgende Bedeutung:

- D_{so} = Effektiver Diffusionskoeffizient des rohen, unreagierten Brennstoffes

- $\frac{T}{T_o}$ = Temperatureinfluß auf den Diffusionskoeffizienten D_{so}. Die Temperaturabhängigkeit 1-ter Ordnung ist ein angenommener Mittelwert aus den Temperaturabhängigkeiten im Bereich der Knudsen-Diffusion und der molekularen Diffusion.

- $\left(\frac{S/S_o}{1 + S/S_o} \right)^m$ = Qualitative Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten aufgrund der sich mit dem Umsatz ändernden Porosität. Die umsatzabhängige Änderung wird analog der Langmuirschen Adsorptionsisotherme mit den Gesamtoberflächen beschrieben.

In Anlehnung an die Arbeiten von Wen [69], Groenefeld [75] und Satterfield [98] wird in Gleichung (6.57) für m = 2 gesetzt, wodurch die Porositätsabhängigkeit durch die Oberflächenänderung berücksichtigt wird.

Es muß an dieser Stelle deutlich darauf hingewiesen werden, daß die damit beschriebene Änderung des effektiven Diffusionskoeffizienten im Kohlekorn als Funktion des Umsatzes eine willkürliche Beschreibung darstellt. Eine verbesserte Berechnung läßt sich nur durchführen,

wenn dazu umfangreiche Feststoffdiffusionsmessungen durchgeführt werden.

Unter der vereinfachten Voraussetzung, daß in der Partikelgrenzschicht lediglich laminarer Stofftransport stattfindet, kann mit einem Einfilmmodell gerechnet werden.

In der Massenbilanz (6.58) wird der Diffusionsstrom durch die Brennstoffoberfläche gleich dem durch die Grenzschicht transportierten Massenstrom gesetzt.

$$D_s \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \beta \, (C_{Og} - C_O) \qquad (6.58)$$

Aus dieser Beziehung und der bereits in Abschnitt 3 abgeleiteten Gleichung (3.38) für den Konzentrationsverlauf im Brennstoff und Gleichung (3.40) für den Porennutzungsgrad erhält man die Oberflächenkonzentration C_O.

$$C_O = \frac{C_{Og}}{1 + \frac{K_e \cdot \eta \cdot R}{\beta}} \qquad (6.59)$$

Die auf die Oberflächeneinheit bezogene Reaktionsgeschwindigkeit ist

$$RG_B = \frac{M_B}{Rm \cdot T} \left(\frac{C_{Og}}{\frac{1}{K_{GD}} + \frac{1}{K_e \cdot \eta \cdot R}}\right) \qquad (6.60)$$

Dabei haben die Einzelgrößen folgende Definitionen:

$$K_{GD} = \frac{S_h \cdot D_e}{d} \qquad (6.61)$$

$$K_e = K_S \cdot \rho_C \cdot S_O \qquad (6.62)$$

$$D_e = D_{eo} \left(\frac{T}{T_o} \right)^{1,75} \frac{p_o}{p} \qquad (6.63)$$

$$D_s = D_{so} \left(\frac{T}{T_o} \right) \left(\frac{S/S_o}{1 + S/S_o} \right)^2 \qquad (6.64)$$

Die Kopplung an die Ausbrandmessungen wird erhalten aus:

$$RG_{\bar{m}} = - \frac{1}{\bar{V}_R} \frac{dm}{dt} \qquad (6.65)$$

Es ist auch

$$R_{GB} = RG_{\bar{m}} \cdot \frac{\bar{V}}{A} \qquad (6.66)$$

und

$$\bar{V}_R = \int_x \frac{\dot{m_o}}{\rho_o \cdot u} (1 - \bar{U}) \, dx \qquad (6.67)$$

$$\frac{dm}{dt} = - \dot{m_o} \cdot C_{Bo} \cdot dU \qquad (6.68)$$

Aus der Verknüpfung der Gleichungen (6.60) bis (6.68) erhält man im ausreichend kleinen Intervall:

$$\bar{K} = \frac{Rm \cdot T \cdot C_{Bo} \cdot u}{M_B \cdot C_{Og} \cdot S_o} \frac{1}{x_2 - x_1} \ln \frac{1 - \bar{U}_1}{1 - \bar{U}_2} \qquad (6.69)$$

Ebenso ist für $\bar{K}$ zu setzen:

$$\bar{K} = \frac{1}{\frac{1}{K_{GD}} + \frac{1}{K_e \cdot \eta \cdot R}} \qquad (6.70)$$

Für die das gesamte Partikel und damit die gesamte Oberfläche einschließenden Reaktionsabläufe sind der Porennutzungsgrad und die effektive Geschwindigkeitskonstante von entscheidender Bedeutung. Die Berechnung erfolgt aus Gleichung (6.69) und (6.70).

$$(K_e \cdot D_s)^{1/2} \cdot \tanh \left(\frac{K_e \cdot R^2}{D_s}\right)^{1/2} = \frac{1}{\frac{1}{\bar{R}} - \frac{1}{K_{GD}}} \qquad (6.71)$$

$$\frac{K_e \cdot R^2}{D_s} = Da_{II} \qquad (6.72)$$

Die Berechnung der Reaktionsdaten für den Brennstoffgruppen mit ähnlichem Reaktionsverhalten geht aus dem in Abschnitt 6.2 vorgestellten Reaktionsmechanismus und den Gleichungen (6.46) und (6.47) hervor.

Die den jeweiligen Fraktionen zugeordneten Reaktionsvolumina und Oberflächen sind gleich den Größen des Gesamtbrennstoffes. Dies ist auch die einzige sinnvolle Möglichkeit der Zuordnung, da die Brennstoffkomponentenverteilungen unbekannt sind, jedoch können diese als quasi homogen verteilt angenommen werden.

Bei der Berechnung der Einzeldaten kann entweder auf den Gesamtsauerstoffpartialdruck oder den der jeweiligen Fraktion zugeordneten Sauerstoffpartialdruck bezogen werden. Für diese Arbeit wird auch für die Einzelfraktionen auf den Gesamtsauerstoffpartialdruck bezogen. Eine Umrechnung ist über die Einzelanteile möglich.

Für die Ableitung mit $n_B = 0$ wird die Sauerstoffkonzentration im Intervall angenähert mit

$$c_{Og} = \frac{[O_2]_o}{1 + [H_2O]} \cdot \frac{\lambda - \bar{U}}{\lambda} \qquad (6.73)$$

Die Beziehung für K/K_i mit i = (v, f) wird somit

$$\frac{\bar{K}}{\bar{K}_i} = \frac{C_{BO}}{C_{io}} \frac{\ln \frac{\lambda - U_2}{\lambda - U_1}}{\ln \frac{\lambda - U_{i2}}{\lambda - U_{i1}}} \qquad (6.74)$$

Dadurch erhalten die Einzelkonstanten die Dimension

$$\left(\frac{cm}{s} \frac{g_i}{g_B} \right).$$

Die effektiven Einzelparameter lassen sich wie vorher berechnen nach

$$(K_{ei} \cdot D_s)^{1/2} \cdot \tanh \left(\frac{K_{ei} \cdot R^2}{D_s}\right)^{1/2} = \frac{1}{\frac{1}{\bar{K}_i} - \frac{1}{K_{GDi}}} \qquad (6.75)$$

Dabei ist auch

$$\frac{1}{\frac{1}{\bar{K}_i} - \frac{1}{K_{GDi}}} = K_{ei} \cdot \eta_i \cdot R \qquad (6.76)$$

Bei der Unterteilung in feste und flüchtige Verbrennliche sind

$$M_i = M, \; D_{si} = D_s \quad \text{und} \quad K_{GDi} = K_{GD} \cdot \frac{C_{io}}{C_{Bo}}$$

Eine Sensitivitätserhöhung der Berechnung ist möglich, wenn die Fraktionen der flüchtigen und festen Verbrennlichen in die den Hauptreaktionsprodukten zugeordneten Teilumsätze für C und H unterteilt werden. Damit können die Reaktionswärmen für die Hauptreaktionsprodukte (CO_2 und H_2O) und, falls vorhanden, für die Zwischenprodukte,

(z.B. CO, H_2) als Funktion der jeweiligen Ausbeuten zugeordnet werden.

Im Intervall 1-2 wird die Beziehung für K_i/K_{ij} mit $i = (v,f)$ und $j = (C,H)$

$$\frac{\bar{K}_i}{\bar{K}_{ij}} = \frac{C_{io}}{C_{ijo}} \cdot \frac{\ln \frac{\lambda - U_{i2}}{\lambda - U_{i1}}}{\ln \frac{\lambda - U_{ij2}}{\lambda - U_{ij1}}} \qquad (6.77)$$

Die effektiven Einzelparameter sind nach gleichem Algorithmus wie bereits bei den Komponenten "v" und "f" zu berechnen.

Für j = H sind die wasserstoffspezifischen Werte für "M" und "D_e" einzusetzen.

Die Berechnungen wurden mit einem programmierbaren Kleinrechner iterativ nach Gleichung (6.71) und (6.75) durchgeführt.

Ausgehend von der Arrheniusbeziehung

$$K = k_o \exp - E / Rm \cdot T \qquad (6.78)$$

wird

$$\ln K = \ln k_o - E / Rm \cdot T \qquad (6.79)$$

Daraus kann bei der Darstellung von $\ln K = f(1/T)$ eine mittlere scheinbare Aktivierungsenergie aus der Steigung berechnet werden.

6.4 Diskussion der Berechnungsergebnisse

Die Ergebnisse der Berechnungen aus den Meßwerten dreier Parallelstrahlflammen mit unterschiedlichen Brennstoff- und Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6.1 sowie in Bild 6.1 bis 6.4 und in Bild A 6.1 bis A 6.4 gezeigt.

FLAMME	BRENNSTOFF	LUFTZAHL	TEMPERATUR / SAUERSTOFFGEHALT (K) (%)			REAKTIONSDATEN	BEMERKUNGEN
	SK = Steinkohle K = Koks d = mittlere Korngröße (µm) V = Flüchtige (%) a = Asche (%) P = Leistung (MW)	(-)	Prim.Luft	Sek.Luft	Abgas	k_{os} = Frequenzfaktor($\frac{cm}{s}$) E_s = Aktivierungsenergie(KJ/mol) T_{max}= max. Gastemperatur (K)	U_1-U_2 = Umsatzbereich der Reaktionsdaten grad T= Temperaturgradient im Umsatzbereich
P 6	K d = 40 V = 1,8 a = 14 P = 2,7	1,18	860/0	660/17	1520/2,4	$k_{os} = 5.5 \cdot 10^1$ E_s = 102 T_{max}= 1520	U_1-U_2 = 0 - 1 grad T > 0
P 7	SK d = 40 V = 22,5 a = 6,7 P = 3,3	1,30	340/21	660/21	1470/5,0	$k_{os} = 4 \cdot 10^7$ E_s = 230 T_{max}= 1820 $k_{os} = 5 \cdot 10^{45}$ E_s = 1500 T_{max}= 1820	U_1-U_2 = 0,3 - 0,9 grad T < 0 U_1-U_2 = 0 - 0,2 grad T > 0
P 8	SK d = 40 V = 22,9 a = 6,7 P = 2,7	,22	350/19	660/15	1320/5,0	$k_{os} = 3 \cdot 10^2$ E_s = 35 T_{max}= 1320	U_1-U_2 = 0 - 0,32 grad T > 0

TABELLE 6.1 : VERSUCHSBEDINGUNGEN UND REAKTIONSDATEN VON DEN FLAMMEN P6, P7 UND P8

Die in Bild 6.1 und 6.2 dargestellten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Flammen P7 und P8 machen deutlich, daß eine geschlossene Beschreibung des Reaktionsablaufes mit einer Arrheniusbeziehung ohne genaue Kenntnis der mit Umsatz, Temperatur und Konzentration veränderlichen effektiven Diffusionskoeffizienten für entgasende feste Brennstoffe nicht möglich ist. Qualitative Hinweise können allerdings aus den Berechnungen erhalten werden.

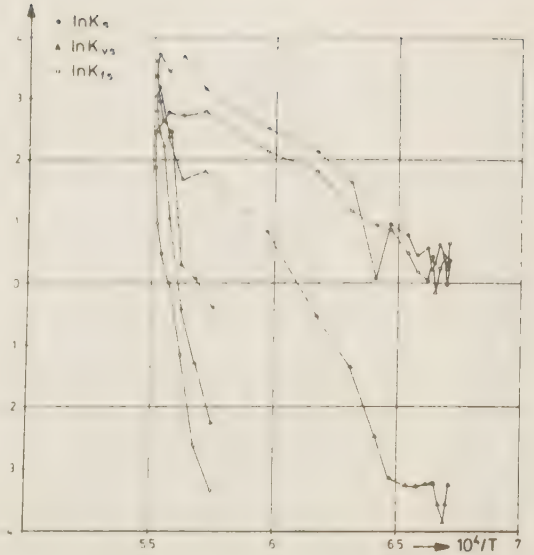


BILD 6.1 : REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTE FÜR GESAMTFRAKTION, FESTE UND FLÜCHTIGE VERBRENNLICHE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR FÜR FLAMME P7

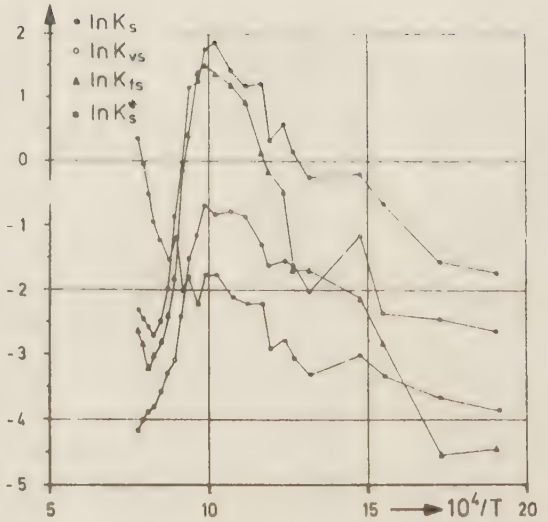


BILD 6.2: REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTE FÜR GESAMTFRAKTION, FESTE UND FLÜCHTIGE VERBRENNLICHE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR FÜR FLAMME P8

Bei der Flamme P7 (Bild 6.1 und A 6.1) läuft zu Beginn der Oxidation die Reaktion mit hoher Geschwindigkeit und großer scheinbarer Aktivierungsenergie (ca. 1500 KJ/mol) im kinetisch kontrollierten Bereich ab. Diese hohe Aktivierungsenergie deutet darauf hin, daß die im Reaktionsmechanismus in Abschnitt 6.2 gezeigte Folgereaktion im ersten Schritt jeweils als Aktivierung berücksichtigt werden kann mit $\bar{K}_i = K_i + K_i^*$ (K_i^* = Aktivierungskonstante und i = B, v, f). Die scheinbare Aktivierungsenergie im Anfangsbereich wird wahrscheinlich mit Kenntnis der wahren Reaktions- und Transportvorgänge von niedrig inkohlten Brennstoffen erheblich kleiner sein.

Nachdem der Umsatz den Anfangsbereich (U = 0 - 0,3) durchlaufen hat, wird auch bei gleicher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die Aktivierungsenergie geringer, weil die inneren Transportwiderstände und damit die Anteile von Oberflächendiffusion und Knudsendiffusion im Restbrennstoff größer werden.

Für die in Bild 6.2 und A 6.2 dargestellten Profile für Flamme P8, die eine erheblich niedrigere Aufheizgeschwindigkeit gegenüber Flamme P7 hatte, sind geschlossene Beschreibungen des Reaktionsablaufes mit einer Arrheniusbeziehung ebenfalls nicht möglich. Im Vergleich zu Flamme P7 zeigen diese Profile erheblich geringere Aktivierungsenergien, was auf einen stärkeren Sorptions- und Korndiffusionseinfluß hinweist. Ausschlaggebend dafür sind im wesentlichen innere Umorientierungs- und Kondensationsvorgänge der leichter gebundenen Komponenten.

Die Gruppe der flüchtigen Verbrennlichen hat im Anfangsbereich eine deutlich geringere Aktivierungsenergie gegenüber der Gruppe von festen Komponenten.

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse, insbesondere im Bereich hoher Umsätze, wurde für Flamme P8 die Änderung des effektiven Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Umsatzes mit mehreren unterschiedlichen Funktionen beschrieben. Die Berechnungsergebnisse für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Gesamtbrennstoffes ($\ln K_s^*$) wurden unter Verwendung der Funktion

$$D_S = D_{SO} \cdot \frac{T}{T_O} \left(\frac{S_O/S}{1+S_O/S}\right)^2 \qquad (6.80)$$

berechnet und in Bild 6.2 dargestellt. Obwohl die Annäherung an den Arrheniusverlauf verbessert ist, bleibt eine absolute Klärung offen, da auch hiermit im Endbereich des Umsatzes deutliche Abweichungen bestehen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß bei niedrig inkohlten Brennstoffen der chemische Ablauf durch die Gruppenaufteilung nach Abschnitt 6.2 individuell und qualitativ gut zu beschreiben ist.

Die in Bild 6.3 gezeigten Profile des bereits entgasten Brennstoffes zeigen eine weitaus bessere Übereinstimmung der Berechnungsergebnisse mit den hergeleiteten Beziehungen. Diese gute quantitative Übereinstimmung wird möglich, weil die verwendeten Daten für die scheinbaren Diffusionskoeffizienten [97], [99], [100], [101] von sehr ähnlichen Brennstoffen stammen und die Änderung mit dem Umsatz klein gegenüber der Kohle ist. Die Ursachen für die nur geringe Änderung sind die offene Porenstruktur, der chemisch homogenere Brennstoff mit sehr hohem Kohlenstoffgehalt sowie die gut für den Sauerstoff zugänglichen stabilen aromatischen Ringsysteme. Außerdem

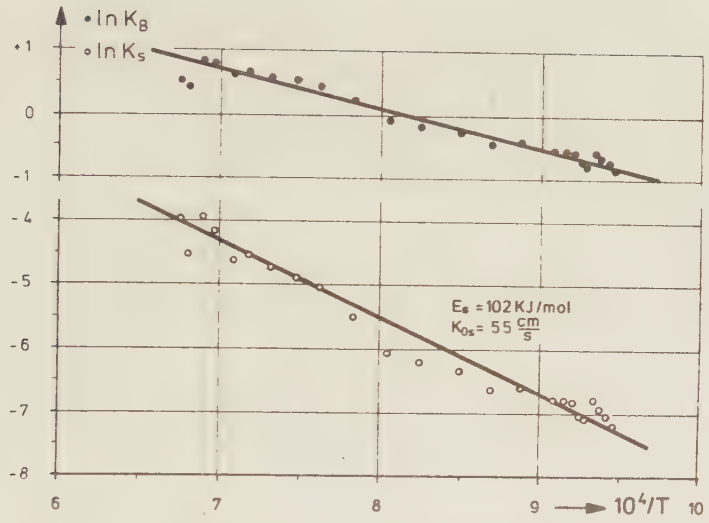


BILD 6.3 : REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR FÜR FLAMME P6

ist der Einfluß des Aktivierungs- und Umorientierungsschrittes am Reaktionsanfang vernachlässigbar klein.

Mit den berechneten Reaktionsdaten von E_s = 102 KJ/mol und k_{os} = 55 cm/s lassen sich quantitative Vorausberechnungen durchführen.

In Bild A 6.3 und A 6.4 sind die mit den Maximalwerten normierten Reaktionsgeschwindigkeiten und die Porennutzungsgrade der einzelnen Brennstoffanteile für Flamme P7 und P8 gezeigt. Prinzipiell ergeben sich aus den Berechnungen höhere Nutzungsgrade bei geringen Reaktionsgeschwindigkeiten, was zumindest qualitativ den Ablauf

sehr gut beschreibt, da bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit lediglich ein geringer Teil des Sauerstoffes in das Kornzentrum vordringen kann. Mit zunehmendem Umsatz wird der Porennutzungsgrad immer weniger vom Reaktionsverhalten abhängig, weil der Sauerstoff mit ständig abnehmendem Widerstand zum Brennstoff im Korn vordringen kann.

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit wird von den flüchtigen Bestandteilen bei geringerem Umsatz als bei dem Gesamtbrennstoff und dem festen Brennstoff erreicht.

Bild 6.4 zeigt in der Gegenüberstellung die mit dem Gesamtbrennstoff berechneten normierten Reaktionsgeschwindigkeiten und die Nutzungsgrade bei unterschiedlichen Brennstoff- und Reaktionsbedingungen.

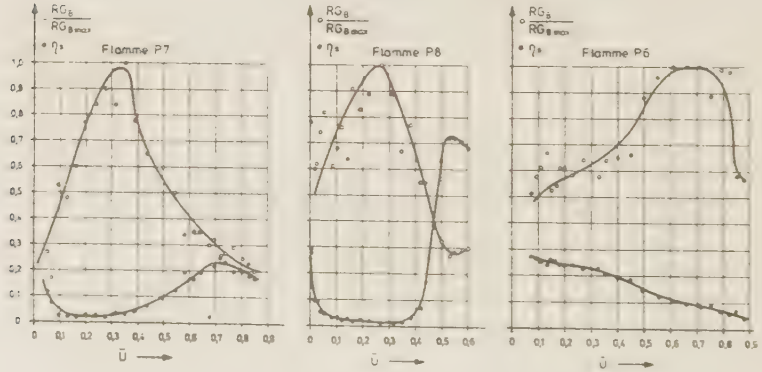


BILD 6.4 : REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT (NORMIERT) UND PORENNUTZUNGSGRAD ALS FUNKTION DES GESAMTUMSATZES

Bei den Kohlen (Flamme P7 und P8) weist der rasche Abfall der Porennutzung am Beginn der Umsetzung auf einen sehr schnellen Übergang von dem äußeren auf den gesamtkinetischen Bereich hin. Dabei geht der beinahe sauerstoffunabhängige Umsatz mit einer Reaktionsordnung von $n_O \simeq 0$ über in einen stark sauerstoffabhängigen Umsatz mit $n_O \simeq 1$. Mit fortschreitendem Umsatz steigt die Porennutzung wieder an, weil sich immer größere frei zugängliche Poren bilden. Dabei fällt die Reaktionsordnung auf $n_O < 1$ ab. Oberhalb von 50 % des Umsatzes fällt die Porennutzung bei ansteigender Reaktionsordnung ($n_O \simeq 1$). Dieses typische Verhalten ist auf die starke Anreicherung der Restverbrennlichen mit Inertinit bzw. mit aromatischen Ringsystemen, die nur eine geringe Porenbildung zulassen, zurückzuführen. Außerdem findet eine Anreicherung des Aschegehaltes statt, insbesondere bei der ursprünglich homogen verwachsenen Asche. Beide Einflüsse führen zu einer erheblichen Reduzierung des effektiven Diffusionskoeffizienten.

Die für den Restkoks (Flamme P6) berechneten Werte stimmen qualitativ sehr gut mit denen für Kohle überein. Dabei stammt der Restkoks von einer zu ca. 60 % umgesetzten Gasflammkohle ab. Aus dem Verlauf des Porennutzungsgrades über den Umsatz ist leicht erkennbar, daß die Reaktionsordnung n_O insbesondere im Anfangsbereich bei dem Restkoks erheblich geringer als für Kohle ist. Somit werden auch die experimentell beobachteten höheren Reaktionsgeschwindigkeiten des Restkokses gegenüber der Kohle im Bereich geringer Sauerstoffkonzentrationen theoretisch nachgewiesen.

Der Verlauf der normierten Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Steinkohlen zeigt, daß sich das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Aufheizgeschwindigkeit und Temperatur zu höherem Umsatz hin verschiebt.

Bei Flamme P8 liegt das Maximum zwischen 20 - 30 % und bei Flamme P7 zwischen 30 - 40 %.

Für den entgasten Brennstoff besteht ein flacheres Maximum bei noch höheren Umsätzen (60 - 70 %). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit einer normierten Reaktionsordnung von $n_O = 1$ berechnet wurde und die tatsächliche mittlere Reaktionsordnung bei Restkoks kleiner als bei Kohle ist, wodurch eine Verschiebung der Lage des Maximums zu niedrigeren Umsätzen und damit in Richtung der Kohlewerte stattfindet.

Insgesamt konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden, daß eine Aufteilung des Gesamtbrennstoffes in ähnlich reagierende Gruppen die Möglichkeit bietet, individuelles Reaktionsverhalten qualitativ bei Kohlen und quantitativ bei Restkoks zu beschreiben.

Wesentlich dabei ist, daß parallele Reaktionsabläufe stattfinden, die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeitsverteilungen und damit unterschiedliche Aktivierungsenergien haben. Mit dem beschriebenen Modell wird es auch möglich, Zwischenprodukte für eine Vielzahl von Umwandlungsvorgängen (z.B. Vergasungsabläufe, NO- bzw. Schadstoffbildung) einander qualitativ zuzuordnen und zu berechnen.

Die Beschränkung auf eine qualitative Berechnung bei Kohlen resultiert im wesentlichen aus den immer noch unzureichenden Kenntnissen über die physikalischen Transportvorgänge im Brennstoffkorn. Dies trifft besonders für niedrig inkohlte feste Brennstoffe zu.

Feste Brennstoffe mit sehr geringen Anteilen an flüchtigen Verbrennlichen sind mit den in der Literatur an-

gegebenen Diffusionskoeffizienten hinreichend berechenbar, so daß es für diese Brennstoffe bereits möglich ist, durch Kopplung der Gleichungen zur Erhaltung von Masse, Stoff Impuls und Wärme realistische Reaktorberechnungen durchzuführen.

Für die Berechnung des Umsatzes von hochinkohlten festen Brennstoffen, die bei den in Abschnitt 4 zugrunde liegenden Randbedingungen (z.B. Verbrennung ohne Zwischenprodukte) verbrannt werden sollen, lassen sich die folgenden einfachen Beziehungen ableiten:

Für den Gesamtumsatz $\bar{U}$ erhält man:

$$- \ln (1 - \bar{U}) = t \cdot \bar{K} \cdot \frac{M_B}{Rm \cdot T} \cdot \frac{C_{Og} \cdot S_O}{C_{BO}} \qquad (6.81)$$

mit

$$K_B = \frac{M_B}{Rm \cdot T} \cdot \frac{C_{Og} \cdot S_O}{C_{BO}} \qquad (6.82)$$

wird

$$\bar{U} = 1 - \exp - (\bar{K} \cdot K_B \cdot t) \qquad (6.83)$$

$$\bar{U} = 1 - \exp - \left(\frac{K_B \cdot t}{\frac{2R}{D_e \cdot Sh} + \frac{\sqrt{Da_I} \cdot \exp(E_s / Rm \cdot T)}{\tanh \sqrt{Da_{II}} \cdot K_{OS} \cdot R \cdot \rho_O \cdot S_O}}\right) \qquad (6.84)$$

Die Einzelkomponenten berechnet man ebenso zu

$$\bar{U}_V = 1 - \exp - (\bar{K}_V \cdot K_{BV} \cdot t) \qquad (6.85)$$

$$\bar{U}_f = 1 - \exp - (\bar{K}_f \cdot K_{Bf} \cdot t) \qquad (6.86)$$

Die Anwendungsgrenzen der Berechnung können auf der Basis dieser Arbeit erweitert werden, wenn zukünftige Untersuchungen sich auf die Ermittlungen von Diffusionskoeffizienten im Korn und von Reaktionsordnungen konzentrieren.

Wegen der mit dem Umsatz veränderlichen komplexen Struktur von Kohlen und deren unterschiedlichem Reaktionsverhalten ist es erforderlich, solche Untersuchungen für mehrere Grade der Umwandlung bei unterschiedlichen Kohlen und Korngrößen auszuführen.

Erst wenn es gelingt, diese Größen repräsentativ zu ermitteln, wird eine ausreichende Vorausberechnung des Reaktionsablaufes für Kohlen möglich.

7. Zusammenfassung

Die Oxidation fester Brennstoffe erlangt seit einigen Jahren zunehmende Bedeutung bei der Bereitstellung von Sekundärenergie. Im Gegensatz zu gasförmigen Brennstoffen, bei denen im Makrobereich der Ansatz gemischt = verbrannt zur Beschreibung des Verbrennungsablaufes Gültigkeit hat, kommt dem Reaktionsablauf von festen Brennstoffen eine ausschlaggebende Bedeutung bei der Auslegung großtechnischer Anlagen zu.

Mit bisher bekannten Ansätzen zur Berechnung des Verbrennungsablaufes von festen Brennstoffen sind realistische Beschreibungen nicht möglich, weil die Vor-

aussetzungen in den Ansätzen zur Berechnung der chemisch-physikalischen Vorgänge zu viele für die Praxis unrealistische Vereinfachungen enthalten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, einen Beitrag zur Kenntniserweiterung der wahren Vorgänge bei der oxidativen Umwandlung feinkörniger Brennstoffe zu leisten und mit Hilfe der unter technisch relevanten Bedingungen erhaltenen Erkenntnisse ein einfaches Modell zur Beschreibung des Verbrennungsablaufes von feinkörnigen Brennstoffen zu entwickeln.

Die experimentellen Untersuchungen wurden in der einer Kesselfeuerung angenäherten Versuchsanlage bei der International Flame Research Foundation (IFRF) in IJmuiden, Niederlande, durchgeführt.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse führte zu der Erkenntnis, daß der Verbrennungsablauf nicht alleine durch einen konsekutiv ablaufenden Vorgang, der von Kohlenstoff ausgeht und zu den Produkten CO und CO_2 hinführt, zu beschreiben ist. Stattdessen konnte mittels der gemessenen Umsatzcharakteristiken von festen und flüchtigen Verbrennlichen bestätigt werden, daß der Brennstoff näherungsweise in Gruppen mit jeweils typischem Reaktionsverhalten unterteilt werden kann. Unter Hinzuziehung von den in der Literatur beschriebenen petrographischen und kohlechemischen Untersuchungsergebnissen werden feste Brennstoffe näherungsweise in die Gruppen der aromatischen sowie der nichtaromatischen (meist aliphatischen) Anteile unterteilt und proportional der Gehalte von festen und flüchtigen Verbrennlichen gesetzt. Die experimentellen Ergebnisse haben eindeutig gezeigt, daß der Umsatz der beiden Fraktionen vom Reaktionsanfang bis zur vollständigen Umsetzung parallel, jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeitscharakteristik, abläuft.

Bei allen Untersuchungen wurden die flüchtigen Verbrennlichen am Reaktionsanfang schneller umgesetzt als die festen Verbrennlichen. Ebenso übereinstimmend kehrte sich dieses Verhalten während des Verbrennungsablaufes um. Ausschlaggebend für die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Fraktionen sind der Inkohlungsgrad, die Reaktionstemperatur, der Mineralstoffgehalt und die Sauerstoffkonzentration. Die Untersuchungsergebnisse weisen nach, daß sich die Unterschiede mit zunehmender Inkohlung und Mineralstoffkonzentration sowie mit abnehmender Reaktionstemperatur verringern.

Auf der Basis der zusammenfassend beschriebenen Erkenntnisse aus den Untersuchungsergebnissen wurde ein Reaktionsmodell postuliert. Das Modell geht von einer Unterteilung des festen Brennstoffes in die Gruppen der flüchtigen und der festen Verbrennlichen mit parallel verlaufender Umsetzung von beiden Brennstofffraktionen aus. Der Reaktionsmechanismus berücksichtigt den Weg über beliebige Zwischenprodukte hin zu den gemeinsamen Reaktionsendprodukten.

Auf der Grundlage des Reaktionsmodelles wurde ein System von Differentialgleichungen hergeleitet. Unter der Voraussetzung, daß nur geringe Anteile von Zwischenprodukten ($\lesssim$ 5 %) entstehen und diese von den flüchtigen Verbrennlichen abstammen, konnte für die Berechnung des Verbrennungsablaufes eine analytische Lösung angegeben werden.

Die effektiven Reaktionsparameter (Modellkonstanten) wurden unter Einbeziehung der gesamten Oberfläche und eines Porennutzungsgrades aus den Versuchsergebnissen berechnet.

Aus den Berechnungsergebnissen für niedrig inkohlte Steinkohle können lediglich qualitative Aussagen abgeleitet werden. Ursache dafür sind im wesentlichen die noch unbekannten Vorgänge der sich mit dem Umsatz verändernden physikalischen Transportgrößen im Brennstoffkorn. Die berechneten Porennutzungsgrade deuten darauf hin, daß die Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffes am Beginn der Umsetzung ($\lesssim$ 5 %) von $n_O \simeq 0$ sehr rasch auf $n_O \simeq 1$ ansteigt und im weiteren Reaktionsablauf zwischen 5 % und 50 % Umsatz ein Minimum mit $1 \geq n_O > 0$ vorliegt.

Die ebenfalls berechneten Aktivierungsenergien zeigen bei der Verbrennung von Steinkohle mit langsamer Temperaturerhöhung sehr niedrige Werte (15 - 60 KJ/mol) im Anfangsbereich (U < 10 - 20 %) und weisen damit deutlich auf Sorptions- und Diffusionseinflüsse hin. Bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten sind die Aktivierungsenergien im erwähnten Anfangsbereich sehr groß (1400 - 1600 KJ/mol), was auf den kinetisch bestimmten Ablauf hinweist. Oberhalb von 20 - 30 % des Brennstoffumsatzes kann bei der Verbrennung von Kohlen der Umsatz mit dem Arrheniusansatz nicht mehr beschrieben werden.

Im Gegensatz dazu ist bei dem untersuchten Restkoks auch quantitativ eine gute Übereinstimmung über den gesamten Umsatzbereich erzielt worden, so daß eine Vorherberechnung unter Einbeziehung des Arrheniusansatzes und der Porennutzung mit den Modellkonstanten E_s = 102 KJ/mol und k_{os} = 55 cm/s möglich wird.

Gegenüber der Kohleverbrennung läuft die Restkoksverbrennung oberhalb eines sehr kleinen Anfangsbereiches (U < 5 %) mit einer geringeren Reaktionsordnung bezüg-

lich des Sauerstoffes ab. Aufgrund der sowohl experimentell als auch berechnungsmäßig nachgewiesenen geringeren Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks auf den Umsatz bei der Verbrennung von Restkoks gegenüber der Kohleverbrennung wird der reaktionstechnische Vorteil des Restkokses bei der Oxidation mit geringen Sauerstoffkonzentrationen klar erkennbar.

Um Oxidationsvorgänge auch für niedrig inkohlte feste Brennstoffe quantitativ vorausberechnen zu können, sind insbesondere die Korndiffusion und die Reaktionsordnungen über den gesamten Umsatzbereich für unterschiedliche feste Brennstoffe und verschiedene Korngrößen zu untersuchen.

8. Literaturverzeichnis

[1] NUSSELT, W.
Der Verbrennungsvorgang in der Kohlenstaubfeuerung.
Z. VDI 68 (1924) 6, 124-128

[2] TU, C.M./DAVIS, H./HOTTEL, H.C.
Combustion rate of carbon-combustion of spheres
in flowing gas streams.
Ind. Eng. Chem. 26 (1934), 749-757

[3] WALKER, P.L./RUSINKO, F./AUSTIN, L.G.
Gas reactions of carbons.
Advances in catalysis 11 (1959), 133-221

[4] WICKE, E./HEDDEN K./ROSSBERG, M.
Beiträge der reaktionskinetischen Forschung zur
Technik der Vergasung und Verbrennung.
BWK 8 (1956) 6, 264-269

[5] FIELD, M.A./GILL, D.W./MORGAN, B.B./HAWKSLEY, P.G.W.
Combustion of pulverized coal.
BCURA, Leatherhead 1967

[6] GUMZ, W.
Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik.
Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1962

[7] GÜNTHER, R.
Verbrennung und Feuerungen.
Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1974

[8] FRANK-KAMENETZKI
Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik.
Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1959

[9] SMOOT, L.D./PRATT, D.T.
Pulverized-coal combustion and gasification.
Plenum Press, New York 1979

[10] HORTON, M.D./GOODSON, F.P./SMOOT, L.D.
Characteristics of flat, laminar coal-dust flames.
Coumbustion and Flame 28 (1977), 187-195

[11] SMOOT, L.D./HORTON, M.D.
Propagation of laminar pulverized coal-air flames.
Prog. Energy Combust. Sci., Vol 3 (1977), 235-258

[12] FALBE, J.
Chemierohstoffe aus Kohle.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977

[13] FRANCK, H.G./KNOP, A.
Kohleveredelung, Chemie und Technologie.
Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1979

[14] JOHNSON, J.L.
Kinetics of coal gasification.
John Wiley & Sons, New York,Chichester,
Brisbane, Toronto, 1979

[15] BOIE, W.
Vom Brennstoff zum Rauchgas, feuerungstechnisches
Rechnen mit Brennstoffkenngrößen und seine Vereinfachungen mit Mitteln der Statistik.
Teubner Verlag, Leipzig 1957

[16] RUHRKOHLEN-HANDBUCH
Verlag Glückauf, Essen 1969

[17] SEYLER, C.A.
Chemical classification of coal.
Fuel 3 (1924) 1, 15-26/41-49/79-83

[18] ROSE, J.W./COOPER, J.R.
Technical data on fuel.
Scottish Academic Press, 1977

[19] ULLMANNS
Encyklopädie der technischen Chemie Band 14.
Verlag Chemie, Weinheim 1977

[20] ABRAMSKI, C./MACKOWSKY, M-T./MANTEL, W./STACH, E.
Atlas für angewandte Steinkohlepetrographie.
Verlag Glückauf, Essen 1951

[21] GUMZ, W./KIRSCH, H./MACKOWSKY, M-T.
Schlackenkunde: Untersuchungen über die Minerale im Brennstoff und ihre Auswirkungen im Kesselbetrieb.
Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958

[22] KRÖGER, C./POHL, A./KUTHE, F./HOVESTADT, H./BÜRGER, H
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohle-Gefügebestandteile (Macerale).
Brennstoff-Chemie 38 (1957) 3/4, 33-64

[23] KOBAYASHI, H./HOWARD, H.B./SAROFIM, A.F.
Coal devolatisation at high temperatures.
Sixteenth Symposium (International) on combustion,
MIT, Cambridge Massachusetts 1976

[24] ESSENHIGH, R.H.,
Combustion and flame propagation in coal systems:
A Review.
Sixteenth Symposium (International) on combustion,
MIT, Cambridge Massachusetts 1976

[25] REIDELBACH, H./ALGERMISSEN, H.
Theoretical Studies of coal Pyrolysis in an Entrained Bed Flow Reactor.
13th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference 1978.

[26] SOLOMON, P.R./COLKET, M.B.
Coal devolatilization.
Seventeenth Symposium (International) on combustion 1978, University of Leeds, England

[27] NANDI, S.P./WALKER, P.L.
The Diffusion of Nitrogen and Carbon Dioxide from Coals of various Ranks.
Fuel 43 (1964), 385-393

[28] ESSENHIGH, R.H.
Unveröffentlichte Mitteilungen, September 1978

[29] PETERS, W.
Kinetik heterogener Reaktionen bei der Verbrennung fester Brennstoffe.
VDI-Bericht Nr. 146, 1970

[30] LAURENDEAU, N.M.
Heterogeneous Kinetics of coal char gasification and combustion.
Prog. Energy Combust. Sci. 4 (1978), 221-270

[31] LEIKERT, K./REIDICK, H./SCHUSTER, N.
Stabilität von Flammen in Feuerungen für Dampferzeuger.
VDI-Bericht Nr. 286, 1977

[32] ULLMANNS
Encyklopädie der technischen Chemie Band 1.
Verlag Chemie, Weinheim 1972

[33] BIRD, R.B./STEWART, W.E./LIGHTFOOT, E.N.
Transport Phenomena.
John Wiley & sons Inc., New York-Londen 1960

[34] ESSENHIGH, R.H./FROBERG, R.W./ HOWARD, J.B.
Combustion of Carbon.
Industrial and engineering chemistry,
57 (1965) 9, 33-43

[35] HEEK, K.H./JÜNTGEN, H.
Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter aus nichtisothermen Messungen.
Berichte der Bunsengesellschaft, 72 (1968), 9/10, 1223-1231

[36] SMITH, J.W.
The intrinsic reactivity of carbons to oxygen.
Fuel 57 (1978) 7, 409-414

[37] SOMMERS, H./PETERS, W.
Die Kinetik der Kohlenoxidation bei mäßigen Temperaturen
Chemie Ing. Technik 26 (1954) 8/9, 441-453

[38] SCHÜTT, E.
Zur Kinetik der Kohlenstoffoxidation.
Dissertation, Berlin 1963

[39] FROBERG, R.W./ESSENHIGH, R.H.
Reaction order and activation energie of carbon oxidation during internal burning.
Seventeenth Symposium (International) on combustion 1978, University of Leeds, England

[40] DAVIES, T.W./BEER, J.M./SIDDAL, R.G.
The use of a mathematical model for the prediction of the burn out of char suspensions.
Chemical engineering science, 24 (1969), 1553-1564

[41] VAN HEEK, K.H./JÜNTGEN, H./PETERS, W.
Kinetik nicht isotherm ablaufender Reaktionen am Beispiel thermischer Zersetzungsreaktionen.
Bericht der Bunsengesellschaft 71 (1967) 1, 113-121

[42] STALHERM, D./VAN HEEK, K.H./JÜNTGEN, H.
Zum Verbrennungsablauf am Einzelkorn.
VGB Kraftwerkstechnik 53 (1973) 1, 35-40

[43] EFFENBERGER, H.
Verbrennung von Kohlenstaub.
Energietechnik 13 (1963) 2, 85-212

[44] ZELKOWSKI, J.
Kohlenstaubverbrennung in Theorie und Praxis.
Vortragsmanuskript, Combustion Symposium 1978, Krakow, Polen

[45] WILLMES, O.
Feststofftemperatur und Abbrandverlauf bei der Verbrennung Rheinischer Braunkohle und deren Einfluß auf die Feuerraumverschmutzung.
Dissertation, Stuttgart 1976

[46] GOLDBERG, P.M./ESSENHIGH, R.H.
Combustion of coal in a jet-mix stirred reactor.
Seventeenth Symposium (International) on combustion 1978, University of Leeds, England

[47] KHZMALYAN, D.M./VILESKII, T.V.
Investigation of the ignition and burn out of coal particles.
Teploenergetika 14 (1967) 8, 15-21

[48] JUNIPER, L.A./WALL, T.F.
Ignition of pulverized brown coal in burner jets.
Seventeenth Symposium (International) on combustion 1978, University of Leeds, England

[49] KLOSE, W.
Zur Pyrolyse- und Verbrennungskinetik organischer Natur- und Kunststoffpartikel.
Dissertation, Berlin 1972

[50] HOWARD, J.B./ESSENHIGH, R.H.
Pyrolysis of coal particles in pulverized fuel flames.
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 6 (1967) 1, 74-84

[51] ANTHONY, D.B./HOWARD, J.B./HOTTEL, H.C./MEISSNER, H.P.
Rapid devolatilization of pulverized coal.
15th Symposium (International) on combustion.
The combustion Institute, Pittsburgh, Pa. 1975

[52] HUBER, L.
Über die Entgasung von Steinkohle im Flugstaubreaktor.
Dissertation, Karlsruhe 1978

[53] SUUBERG, E.M./PETERS, W.A./HOWARD, J.B.
Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal.
Seventeenth Symposium (International) of combustion 1978, University of Leeds, England

[54] TRAUSTEL, S.
Über die Kinetik der Vergasung fester Brennstoffe.
Technische Mittelung 46 (1953) 3, 74-82

[55] RICHTER, W.
Mathematische Modelle technischer Flammen.
Dissertation, Stuttgart 1978

[56] JOHNSON, T.R./JUNIPER, L.A.
Modelling of heat transfer, combustion and ignition phenomena in pulverized coal fired furnaces.
Conference on coal combustion Technology and Emission Control, California Institute of Technology, Februar 1979

[57] RUMPF, H.
Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechnik.
Vorlesungsmanuskript, Karlsruhe 1968

[58] GRÖBER, H./ERK, S./GRIGULL, U.
Wärmeübertragung.
Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1963

[59] SPENCER, D.H.T./BOND, R.L.
The determination and use of specific surface values for coals.
Coal Science Advanc. Chem. Ser. 55 (1966), 725-730

[60] WALKER, P.L./KINI, K.A.
Measurement of the ultrafine surface area of coals.
Sixth International Conference on coal science, Münster 1965

[61] BESHTY, B.S.
A mathematical model for the combustion of a porous carbon particle.
Combustion and flame, 32 (1978), 295-311

[62] NSAKALA, Y.N./ESSENHIGH, R.H./WALKER, P.L.
Characteristics of chars produced from lignites by pyrolysis at 808 °C following rapid heating.
Fuel, 57 (1978) 10, 605, 611

[63] GRAF, R./PAYNE, R.
A preliminary study of boiler type and cement type burner arrangements firing both low and high ash coals.
International Flame Res. Found., Doc. nr. F 32/a/42, 1981

[64] BADZIOCH, S./HAWKSLEY, P.G.W.
Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles.
Ind. Eng. Process Des. Develop 9 (1970) 4, 521-530

[65] KOCH, V./JÜNTGEN, H./PETERS, W.
Nicht-isotherme Reaktionskinetik der Kohlepyrolyse, Teil III: Zum Reaktionsablauf bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten.
Brennstoff-Chemie 50 (1969) 12, 369-373

[66] SEEKER, W.R./WEGENER, D.C./LESTER, T.W./MERKUN, J.F.
Single pulse shock tube studies of pulverized coal ignition.
Seventeenth Symposium (International) on combustion 1978, University of Leeds, England

[67] GRAF, R./MICHELFELDER, S./BRUCHHAUS, R.
Verbrennung von Restkoks und Steinkohle mit Gasturbinenabgas und Luft.
VDI-Bericht Nr. 346, 1979

[68] SHEWMON, P.G.
Diffusion in solids.
Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York 1963

[69] WEN, C.Y.
Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models.
Ind. Engng. Chem. 60 (1968) 9, 34-54

[70] ISHIDA, M./WEN, C.Y.
Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions.
Amer. Inst. Chem. Engineers J. 14 (1968) 2, 311-317

[71] TURDOGAN, E.T./OLSSON, R.G./VINTERS, J.V.
Pore characteristics of carbons.
Carbon, 8 (1970) 545-564

[72] LOWE, A./WALL, T.F./STEWART, I.C.
Combustion kinetics in the modeling of large, pulverized fuel furnaces.
A numerical experiment in sensitivity.
Amer. Inst. Chem. Engineers J. 23 (1977) 4, 440-448

[73] SRINIVAS, B./AMUNDSON, N.R.
A single-particle char gasification model.
Amer. Ind. Chem. Engineers J. 26 (1980) 3, 487-496

[74] SMITH, P.J./SMOOT, L.D.
One-Dimensional Model for Pulverized Coal Combustion and Gasification.
Combustion Science and Technology 23 (1980), 17-31

[75] GROENEVELD, M.J.
The Co-Current moving bed gasifier.
Dissertation, Enschede/Niederlande 1980

[76] WENDT, J.O.L.
Fundamental coal combustion mechanisms and pollutant formation in furnaces.
Prog. Energy Combust. Sci. 6(1980) 3, 201-222

[77] CHEDAILLE, J./HEMSATH, K.
Influence de la nature du charbon sur son inflammation et sa combustion.
International Flame Res. Found. Doc. nr. F 32/a/36, 1967

[78] HEIN, K.
Investigations into the combustion and devolatilisation behaviour of the non-swirling pulverized coal flames.
International Flame Res. Found., Doc. nr. F 32/a/41, 1971

[79] AYLING, A.B./SMITH, I.W.
Measured temperatures of burning pulverized fuel particles, and the nature of primary product.
Combustion and Flame 18 (1972), 173-184

[80] MICHELFELDER, S./JACOBS, J.
20 Jahre Kohlenstaubfeuerungs-Forschung der IFRF/DVV und aktuelle Versuchsergebnisse von Kohlenstaubflammen.
VGB Kraftwerkstechnik 58 (1978) 12, 904-915

[81] HEMSATH, K.H.
Zur Berechnung der Flammenstrahlung.
Dissertation, Stuttgart 1969

[82] HEIN, K.
Beitrag zum Wärmeübergang in feststoffbeladenen Gasströmen technischer Staubfeuerungen.
Dissertation, Stuttgart 1972

[83] KREMER, H.
Über ein Näherungsverfahren zur Berechnung des gesamten Mischungsgebietes turbulenter Freistrahl- und Freistrahlflammensysteme mit beliebiger Düsengeometrie, J. Chem. E., Symposium Series No. 43, Harrogate 1975

[84] GRAF, R.
Combustion of coal with vitiated air.
International Flame Res. Found.-Report, in Vorbereitung.

[85] GRAF, R./MICHELFELDER, S.
Untersuchungen zur Bestimmung und Optimierung des Verbrennungsverlaufes bei der Staubfeuerung von Restkoks und Kohlenstaub mit Gasturbinenabgas und Luft.
International Flame Res. Found., Doc. nr. F 09/a/13, 1978

[86] CHEDAILLE, J./BRAUD, Y.
Industrial Flames, Vol. 1 (measurements in flames).
Edward Arnold Publishers, 1972

[87] RAJANI, J.B./MICHELFELDER, S.
Instruments available at the IFRF for flue gas analysis and for noise measurements.
International Flame Res. Found., Doc. nr. C 71/a/18, 1977

[88] INSTRUCTION MANUAL FOR COULTER COUNTER
Industrial Coulter Electronics Ltd., Bedfordshire, England

[89] HAUL, R./DÜMBGEN, G.
Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasabsorption.
Chemie Ing.-Techn. 35 (1963) 8, 586-589

[90] CAMBRIDGE INSTRUMENT COMPANY
Beschreibung des Rasterelektronenmikroskops Stereoscan

[91] HEMSATH, K.H.
Mixing factors and degree of oxidation. Definitions and formulas for computation.
International Flame Res. Found., Doc. nr. G 00/a/1, 1965

[92] BOLDYREV, V.V.
Steuerung von Festkörperreaktionen.
Wissenschaft und Fortschritt 28 (1978) 1, 17-21

[93] SCHOLZ, A.
Correlation between the content of volatile matter and mineral matter in hard coals.
Fuel 59 (1980) 3, 197-200

[94] SCHNEIDER, B.
Das Verhalten der mineralischen Anteile der Steinkohle bei der Verbrennung.
Glückauf 92 (1956) 31/32, 895-905

[95] HAMILTON, L.H.
A preliminary account of char structures produced from Liddell vitrinite pyrolysed at various heating rates.
Fuel, 59 (1980) 2, 112-116

[96] HANBABA, P.
Reaktionskinetische Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffentbindung aus Steinkohlen bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten.
Dissertation, Aachen 1967

[97] CARBERRY, J.J.
Chemical and catalytic reaction engineering.
Mc. Graw-Hill, Chemical engineering series, 1976

[98] SATTERFIELD, C.N.
Mass transfer in heterogeneaus catalysis.
MIT Press, Cambridge, Mass., 1970

[99] BEYER, H.D.
Die binäre Diffusion von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickstoff in Kammerkoks und Formkoks.
Arch. Eissenhüttenwes. 51 (1980) 4, 131-136

[100] FITZER, E./FRITZ, W.
Technische Chemie, Eine Einführung in die chemische Reaktionstechnik.
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1975

[101] LANDOLT-BÖRNSTEIN
Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.
Sechste Auflage, Band II, Teil 5 a
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1969

[102] WÄRMEATLAS
VDI-Verlag, Düsseldorf 1977

9. ANHANG

9.1 Tabellen

Tabelle A 4.1 : Ausgewählte Versuchsdaten aus den experimentellen Untersuchungen

Tabelle A 4.2 : Analysen der festen Brennstoffe

Tabelle A 4.3 : Analysen für Pennzoil-Erdgas

Tabelle A 5.1 : Meßwerte und Analysen aus Flamme P 8

	FLAMMENBEZEICHNUNG		S 1	S 2	P 1	P 2	P 3	P 4	S 3	S 4	S 5	S 6	P 5	P 6	P 7	P 8
	Versuchsserie und		C 17						VEW						C 18	
	Original-Flammen-Nr.		B-30/1	B-6/1	C-30/1	C-6/1	C-30/2	C-6/2	II 10 a	II 20 a	III 100a	III 200a	20 PSB	200 PSB	P 5	P 6
BRENNSTOFF	Flüchtige	Gew %	25,5	33,6	25,5	33,6	25,5	33,6	25,5	25,5	1,8	1,8	25,5	1,8	22,5	22,5
	Asche	Gew.%	30	6	30	6	30	6	5,7	5,7	14,0	14,0	5,7	14,0	6,7	6,7
	Mengenstrom Leistung	Kg/h-MW	230-1,43	150-1,24	205-1,27	200-1,65	220-1,37	170-1,40	255-2,3	280-2,5	245-2,06	240-2,02	335-3,0	320-2,7	370-3,3	300-2,7
	Luftzahl		1,08	1,20	1,05	0,79	0,98	0,92	1,13	1,07	1,16	1,17	1,18	1,18	1,30	1,22
BRENNER	Type		DSB	DSB	PSB	PSB	PSB	PSB	DSB	DSB	DSB	DSB	PSB	PSB	PSB	PSB
	Drallgrad		0,45	0,45	--	--	--	--	0,4	0,4	0,36	0,36	--	--	--	--
	L/D		1,0	1,0	--	--	--	--	1,12	1,12	1,55	1,55	--	--	--	--
	Staubbeladung	Kg/Kg	1,07	1,67	1,54	1,65	2,77	3,47	1,5	1,4	0,80	0,83	1,5	0,73	1,35	1,63
	Vormischung	(%)ges	12,5	11,5	18,6	19,4	35,7	35,4	13	11	0	0	11	0	19,4	11,8
	Primärluft: Temperatur	K	358	363	333	338	333	338	333	363	863	853	353	863	340	350
	Primärluft: O_2	Vol.%	21	21	21	21	21	21	21	20	0	0	20	0	21	19
	Primärluft: CO_2	Vol.%	0	0	0	0	0	0	0	1	18,2	18,2	1	18,2	0	1
	Primärluft: Geschwindigkeit	m/s	19	19	61	64	30	29	18	20	23	24	17	18	16,3	16,4
	Sekundärluft: Temperatur	K	573	583	813	803	813	823	586	655	593	658	648	658	660	660
	Sekundärluft: O_2	Vol.%	21	21	21	21	21	21	21	17	21	17	17	17	21	15
	Sekundärluft: CO_2	Vol.%	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	2	2	1,5	3,8
	Sekundärluft: Geschwindigkeit	m/s	37,5	37,7	8	8	7	7	28	42	35	47	56	58	58,8	59,4
AUSTRITTSDATEN	Abgastemperatur	K	1433	1223	1523	1423	1448	1283	1373	1363	1413	1363	1453	1523	1470	1320
	O_2/CO_2	Vol.%	2,5/16	2/16	3,5/16	2,1/17	2/16	1,4/17	2,0/16,3	1,7/15	2,7/18	2,9/17	2,6/13,6	2,4/15,1	5,0/14,5	5,0/11,8
	CO/NO	ppm	0/420	0/400	580/670	80/310	250/300	80/-	35/270	10/195	0/540	0/340	200/340	50/265	140/305	145/125
	Wärmeentzug (Senke) (brennstoffbezogen)	(%)	30	48	48	41	33	44	53	41	38	33	23	23	31	22
	Wandtemperatur	K	1323	1173	1383	1373	1373	1243	1313	1313	1343	1263	1313	1233	1270	1200

TABELLE A 4.1: AUSGEWÄHLTE VERSUCHSDATEN AUS DEN EXPERIMENTELLEN UNTERSUCHUNGEN

BRENNSTOFF	STEINKOHLE (Mischkohle)		STEINKOHLE (Gasflammkohle)		RESTKOKS
	A 1	A 2	B 1	B 2	C
	Gew.- % wf				
Flüchtige Bestandteile	25,5	22,5	33,6	25,5	1,8
Kohlenstoff	82,0	81,4	80,1	59,7	82,85
Wasserstoff	5,0	4,5	5,5	3,9	0,7
Sauerstoff	4,8	4,9	5,5	3,9	0,5
Schwefel	1,0	1,0	1,0	0,7	0,75
Stickstoff	1,5	1,5	1,7	1,2	1,2
Asche	5,7	6,7	6,2	30,6	14,0
	MJ/ kg wf				
Heizwert	32	32	29,7	22,4	30
Maceralverteilungen	Vol.- % waf				
Vitrinit	75,5		67,5		-
Exinit	6,5		12,5		-
Inertinit	18,0		20		-
Flüchtigengehalt	Gew.- % waf				
Vitrinit	25		35		-
Exinit	35		60		-
Inertinit	18		20		-

TABELLE A 4.2 : ANALYSEN DER FESTEN BRENNSTOFFE

	Vol. %
CH_4	84,9
N_2	7,3
C_2H_6	5,6
C_mH_n	2,0
CO_2	0,2
	kg/m^3_n
Dichte	0,83
	MJ/kg
Heizwert	44,4

TABELLE A 4.3 : ANALYSEN FÜR PENNZOIL-ERDGAS

AA	RA	O_2	CO_2	CO	H_2	NO	β^*	T_g	v_x	$\bar{U}$	U_f	U_v	U_c	U_h	U_n	M_2	N	U_{cf}	U_{cv}	U_{hf}	U_{hv}	$d_{0,5}$	n	So	ϱ_p	Q^*_{St}
m	m	%	%	%	%	ppm	kg/m^3	K	m/s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	µm	-	m^2/g	kg/m^3	KW/m²
0	100	19,5	0,1	0,01	0	10	0,630	350	17	0	0		0	0	0	0,12	0	0	0	0	0	35	1,10	4	1,25	
10	100								20,3																	
25	100	19,2	0,2	0,022	0,001	15	1,381	613	21,0	0,043	0,012	0,15			0,12	0,18	0,14									
40	100								20,3																	
50	100	17,5	2,6	0,040	0,002	20	0,958	753	19,5	0,075	0,029	0,10	0,14	0,15	0,20	0,22	0,15	0,15(+2%)	0,27(+4%)	0,01	0,20(+2%)			1	1,27	119
75	100	14,9	5,0	0,070	0,030	30	0,800	810	23,2	0,096	0,058	0,27			0,27	0,24	0,17									119
100	100	13,0	7,0	0,040	0,002	40	0,486		28,4	0,171	0,123	0,32			0,32	32	0,21	0,21(-6%)	0,34	0,08(-7%)	0,24(+3%)					119
125	100								31,1																	
150	40	4,5	12,5	0,023	0,001	85		1230	0,2																	
	60	5,7	11,2	0,150	0,070	80		1210	1,0																	
	70	7,2	10,4	0,240	0,145	75		1190	13,4																	
	80	8,6	9,0	0,400	0,320	65		1115	19,3																	
	90	10,4	7,8	0,130	0,060	60		1030	26,0																	
	100	11,8	7,1	0,100	0,040	50	0,224	953	29,1	0,214	0,154	0,38	0,29	0,38	0,22	0,46	0,26	0,25(+2%)	0,46(+7%)	0,16(+2%)	0,39(+2%)	50	1,15	0,5	1,35	120
	110	11,0	7,5	0,200	0,140	50	0,156	935	21,0																	
	120	8,5	9,1	0,500	0,420	60	0,067	1000	11,0	0,332	0,270	0,50														
	130	6,8	10,3	0,500	0,420	75	0,025	1100	4,3	0,514	0,430	0,76														
	140	5,6	11,1	0,170	0,080	80	0,012	1160	1,5	0,643	0,560	0,87														
	160	4,3	12,5	0,070	0,003	75	0,008	1205	0	0,718	0,660	0,88														
175	100								26,6																	
200	100	10,9	7,7	0,145	0,07	55	0,209	1025	26,2	0,343	0,297	0,50				0,52	0,29							0,5	1,50	125
300	100	8,3	9,1	0,340	0,230	75	0,109	1145	20,4	0,450	0,400	0,61	0,45	0,61	0,52	0,70	0,42					45	1,10	2	1,50	142
460	40	5,2	11,5	0,027	0,001	110		1290	2,0																	
	60	6,2	10,9	0,070	0,003	100		1280	9,0																	
	80	6,5	10,8	0,130	0,006	105		1250	13,0																	
	100	7,0	10,5	0,160	0,08	100	0,049	1230	13,1	0,536	0,468	0,75	0,530	0,77		0,94	0,64									
	120	7,1	10,3	0,220	0,10	100		1230	10,4																1,55	159
	140	5,8	11,1	0,125	0,006	120		1240	7,7																	
	160	5,4	11,3	0,080	0,004	120		1250	3,3																	
625	100							1320																		
800	100	4,2	12,1	0,014	0	140	0,021			0,718	0,688	0,81	0,710	0,91	0,74	1,12	0,83	0,69(-2%)	0,91	0,78(-1%)	0,93(-1%)	40	1,05	28	1,60	

TABELLE A 5.1 : MESSWERTE UND ANALYSEN AUS FLAMME P 8

9.2 Zeichnungen und Diagramme

Bild A 4.1 : Blockschema der Versuchsanlage

Bild A 4.2 : Tunnelofen Nr. 1

Bild A 4.3 : Wärmesenken im Tunnelofen Nr. 1

Bild A 4.4 : Schemaskizze der Drallstrahlbrenner

Bild A 4.5 : Schemaskizze des Parallelstrahlbrenners

Bild A 4.6 : Temperaturmeßsonde

Bild A 4.7 : Gas- und Feststoffentnahmesonde

Bild A 6.1 : Umsatzgeschwindigkeitskonstante für Gesamtfraktion, feste und flüchtige Verbrennliche als Funktion der Temperatur für Flamme P 7

Bild A 6.2 : Umsatzgeschwindigkeitskonstante für Gesamtfraktion, feste und flüchtige Verbrennliche als Funktion der Temperatur für Flamme P 8

Bild A 6.3 : Reaktionsgeschwindigkeit (normiert) und Porennutzungsgrad als Funktion von Gesamt- und Fraktionsumsatz für Flamme P 7

Bild A 6.4 : Reaktionsgeschwindigkeit (normiert) und Porennutzungsgrad als Funktion von Gesamt- und Fraktionsumsatz für Flamme P 8

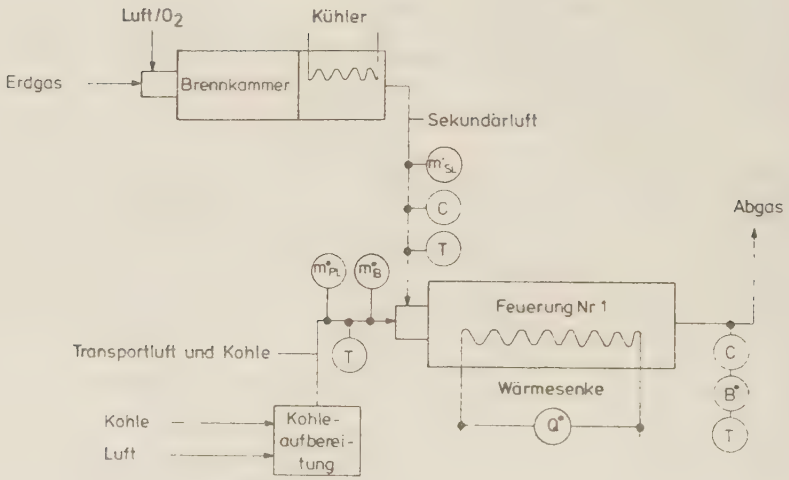


BILD A 4.1 : BLOCKSCHEMA DER VERSUCHSANLAGE

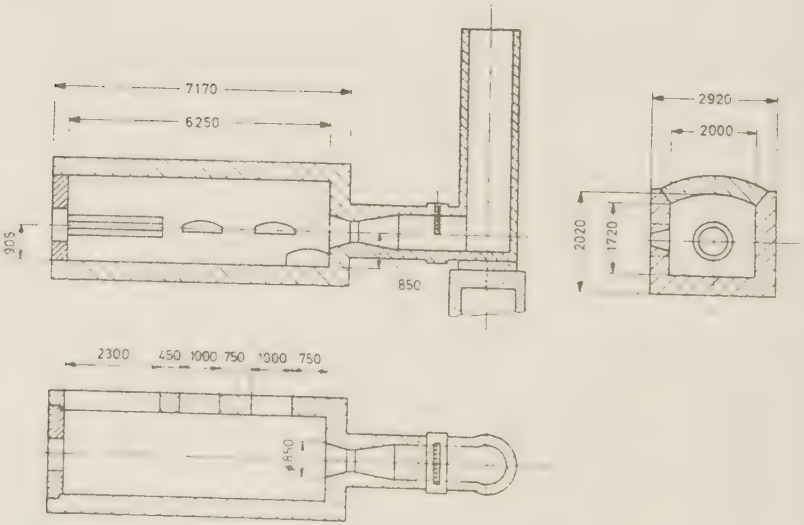


BILD A 4.2 : TUNNELOFEN NR. 1

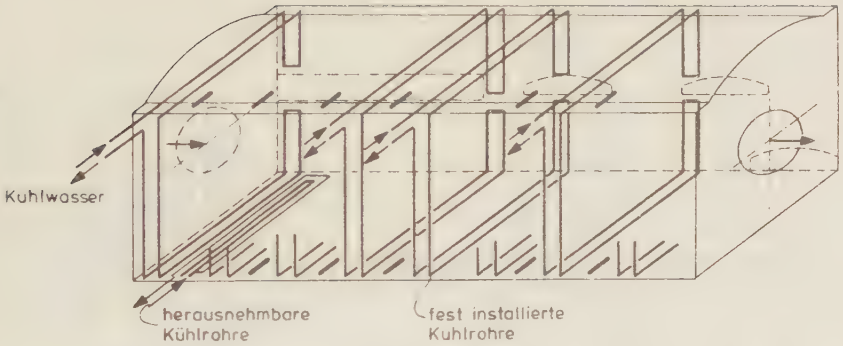
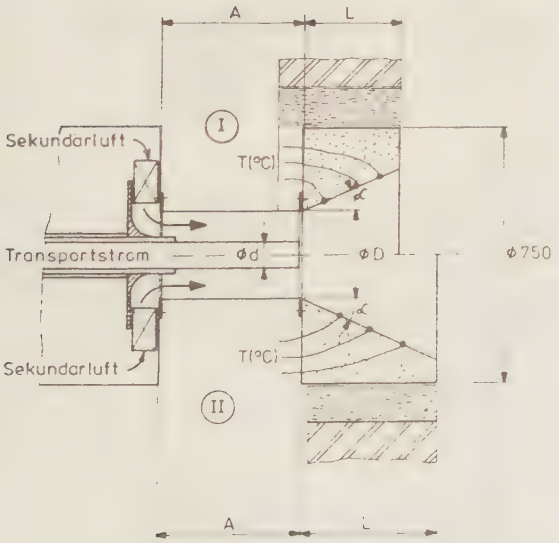


BILD A 4.3 : WÄRMESENKEN IM TUNNELOFEN NR. 1



Brenner	I	II
ØD mm	245	245
Ød mm	107/85	107/85
L mm	275	380
A mm	400	400
L/D	1,12	1,55
α (°)	25	25

BILD A 4.4 : SCHEMASKIZZE DER DRALLSTRAHLBRENNER

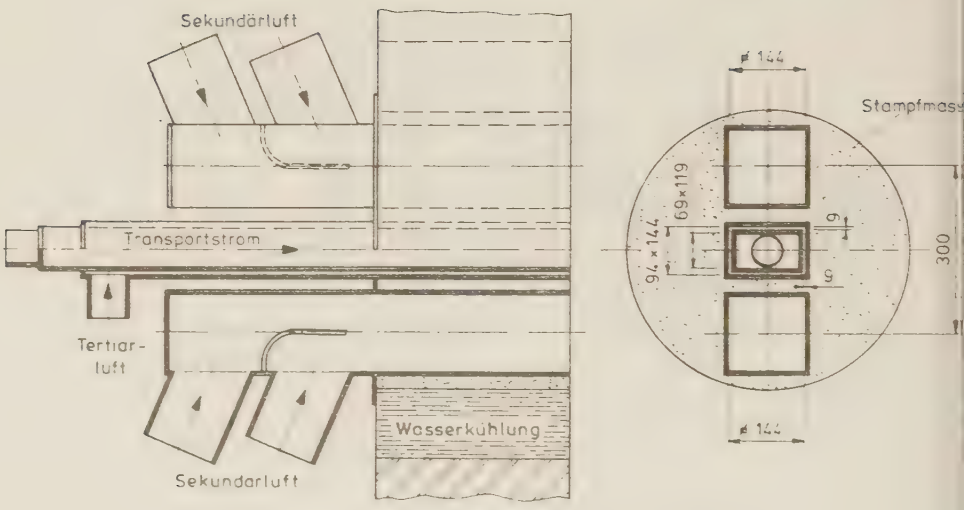


BILD A 4.5 : SCHEMASKIZZE DES PARALLELSTRAHLBRENNERS

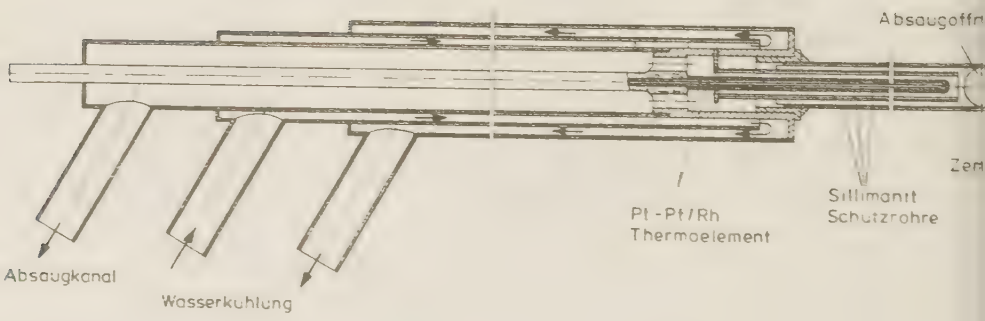


BILD A 4.6 : TEMPERATURMEßSONDE

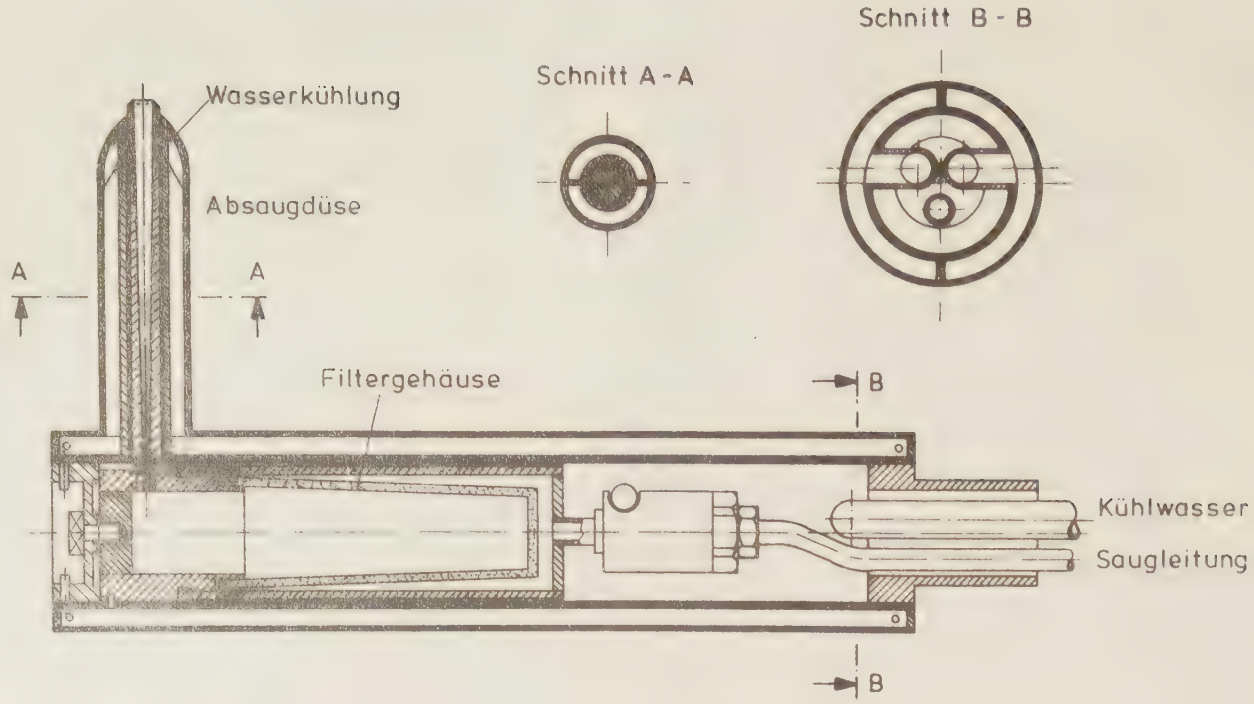


BILD A 4.7 : GAS- UND FESTSTOFFENTNAHMESONDE

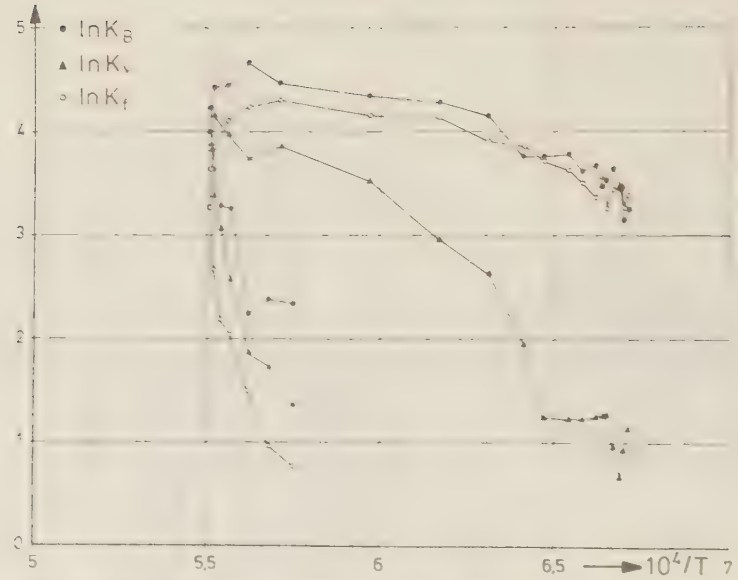


BILD A 5.1 : UMSATZGESCHWINDIGKEITSKONSTANTE FÜR GESAMTFRAKTION, FESTE UND FLÜCHTIGE VERBRENNLICHE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR FÜR FLAMME P 7

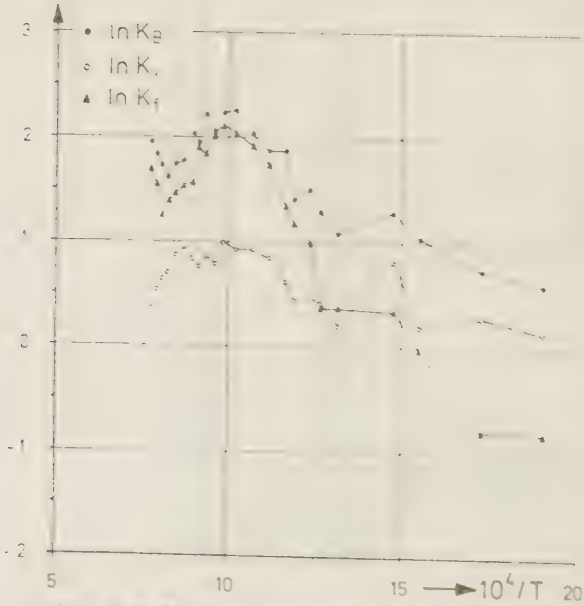


BILD A 5.2 UMSATZGESCHWINDIGKEITSKONSTANTE FÜR GESAMTFRAKTION, FESTE UND FLÜCHTIGE VERBRENNLICHE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR FÜR FLAMME P 8

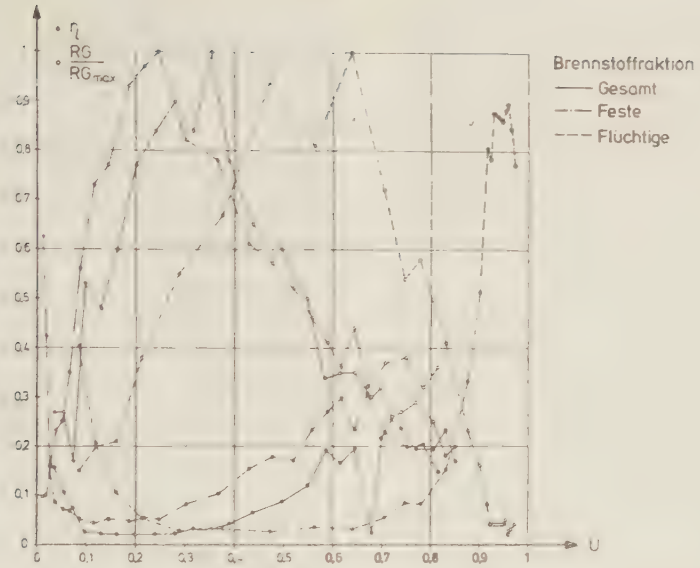


BILD A 6.3 : REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT (NORMIERT) UND PORENNUTZUNGSGRAD ALS FUNKTION VON GESAMT- UND FRAKTIONSUMSATZ FÜR FLAMME P 7

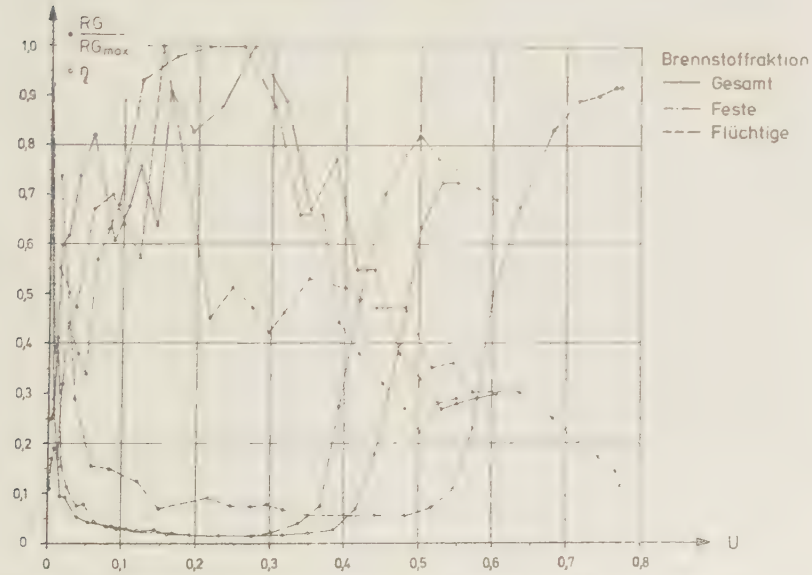


BILD A 6.4 : REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT (NORMIERT) UND PORENNUTZUNGSGRAD ALS FUNKTION VON GESAMT- UND FRAKTIONSUMSATZ FÜR FLAMME P 8

9.3 Fotos

Bild E 5.1 : Unverbrannte Kohle ($\overline{U}$ = 0) und Kohle mit 7 % Ausbrand

Bild E 5.2 : Kohle mit 21 % und 34 % Ausbrand

Bild E 5.3 : Kohle mit 53 % und 69 % Ausbrand

Bild E 5.4 : Unverbrannter Restkoks und Kohle mit 95 % und 99 % Ausbrand

Bemerkungen zu den REM-Aufnahmen:

Jeweils 4 bzw. 2 untereinander stehende Fotos wurden von einer Probe mit unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen. Die Bilder zeigen von oben nach unten ansteigende Vergrößerungen aus dem Bildzentrum.

Jedes Foto hat an der Unterseite eine Skalierung mit einem Maßstab von 100 µm, 30 µm, 10 µm und 3 µm je Skalenteil.

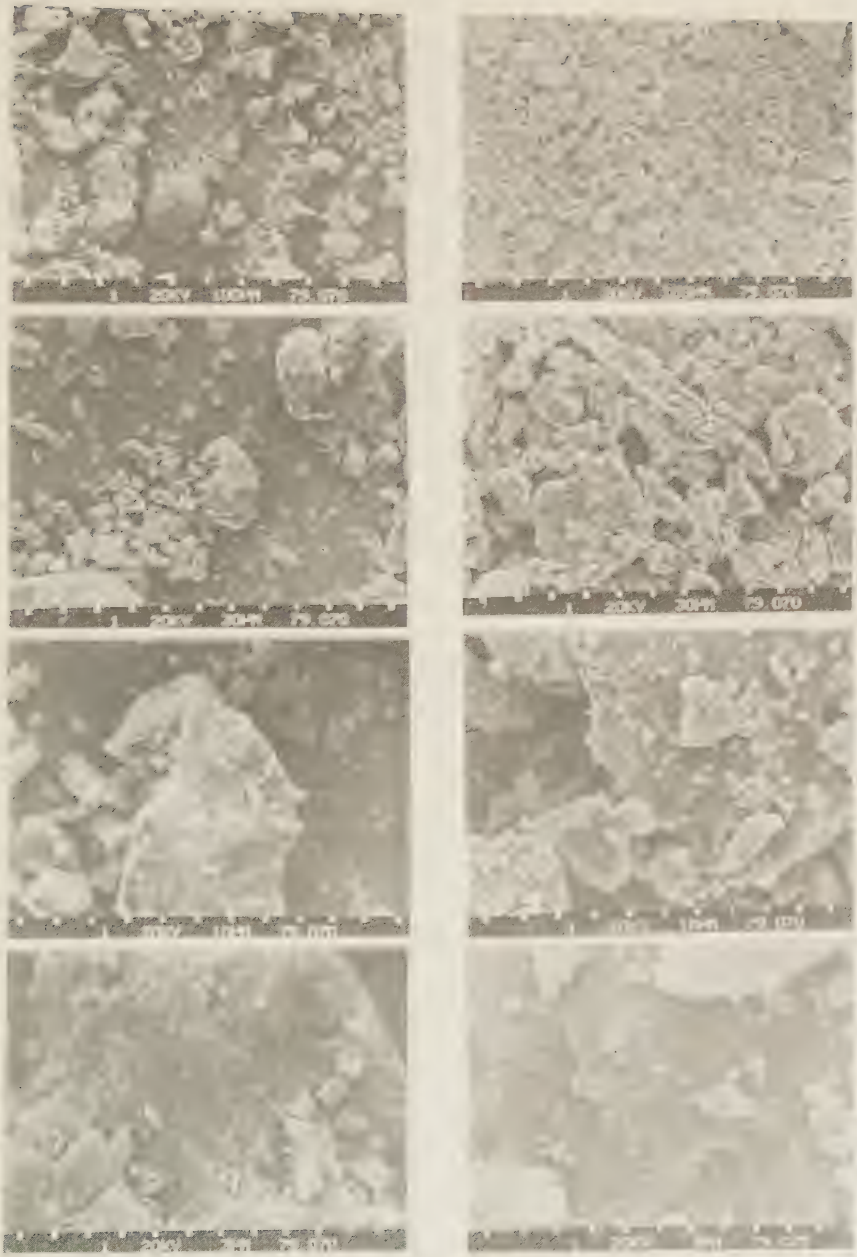
Bei den Bildern E 5.1 bis E 5.3 und dem unverbrannten Restkoks in Bild E 5.4 entspricht ein Skalenteil

100 µm oben,
30 µm oben - mitte,
10 µm unten- mitte,
3 µm unten.

Die Fotos der Kohlen in Bild E 5.4 haben eine Skalierung von

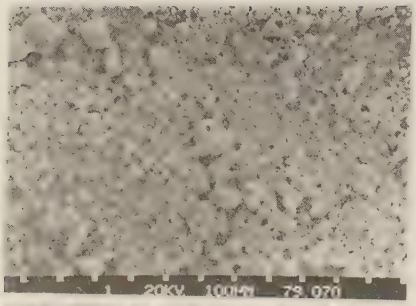
10 µm oben,
3 µm oben - mitte und

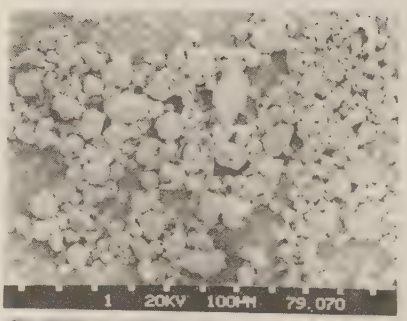
10 µm unten- mitte,
3 µm unten.

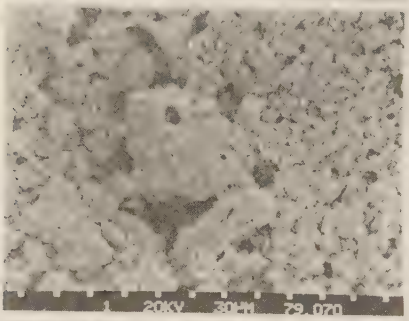


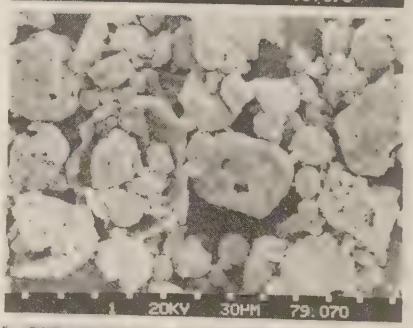
Kohle A 2, Flamme P 8, $\bar{U} = 0$ Kohle A 2, Flamme P 8, $\bar{U} = 0,7$

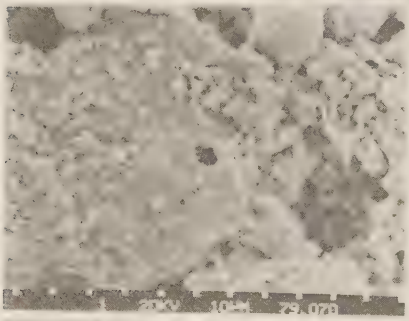
BILD E 5.1 : UNVERBRANNTE KOHLE ($\bar{U} = 0$) UND KOHLE MIT 7 % AUSBRAND

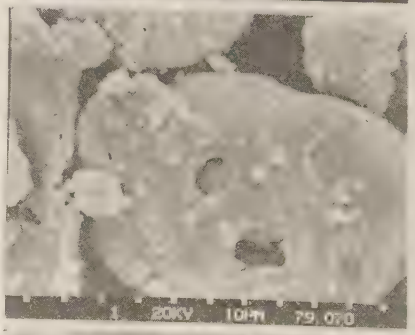


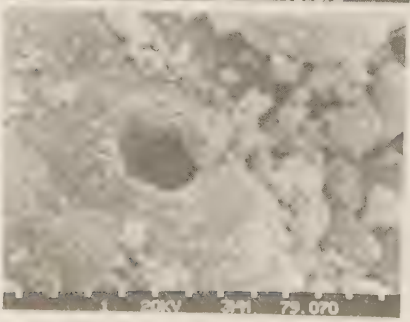








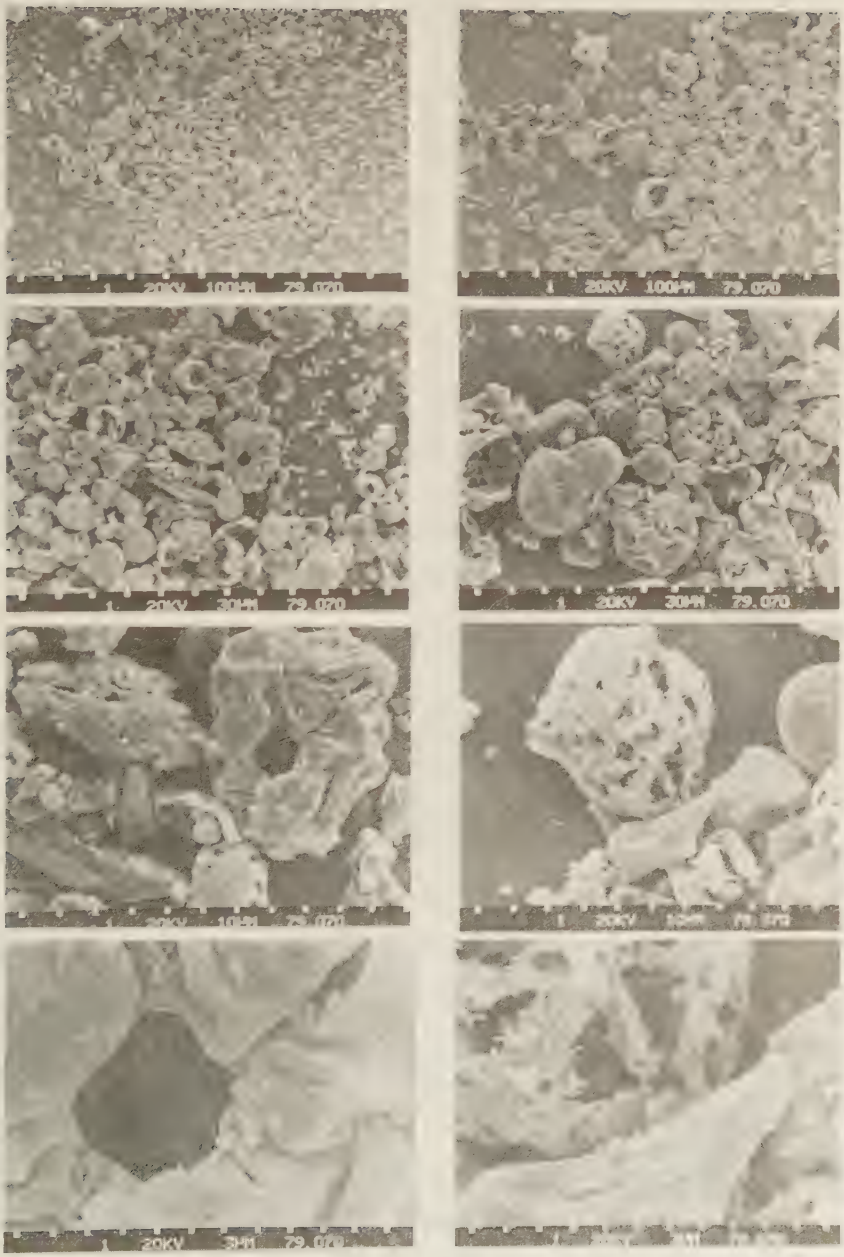




Flamme P 8, Kohle A 2, $\bar{U}$ = 0,21 ,

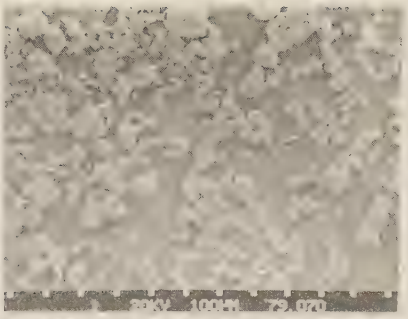
Flamme P 8, Kohle A 2, $\bar{U}$ = 0.

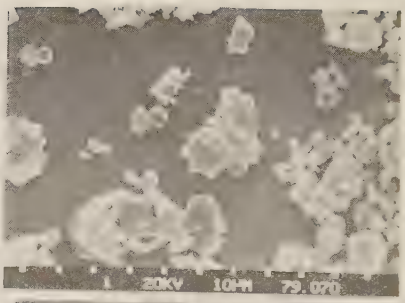
BILD E 5.2 : KOHLE MIT 21 % UND 34 % AUSBRAND

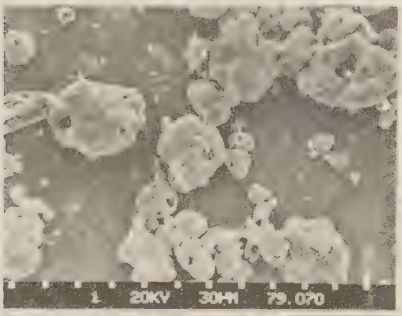


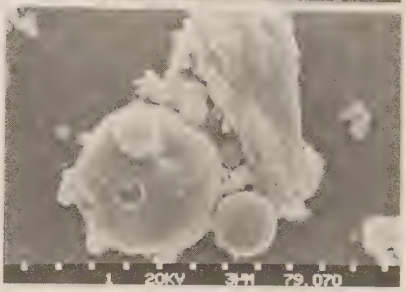
Flamme P 8, Kohle A 2, $\bar{U}$ = 0,53 Flamme P 8, Kohle A 2.

BILD E 5.3 : KOHLE MIT 53 % UND 69 % AUSBRAND

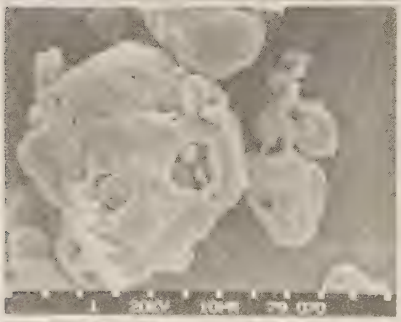


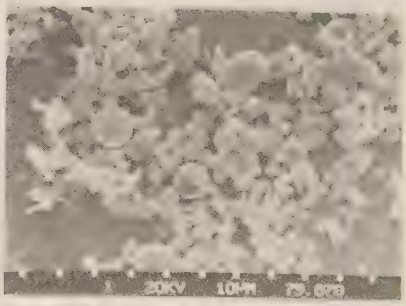


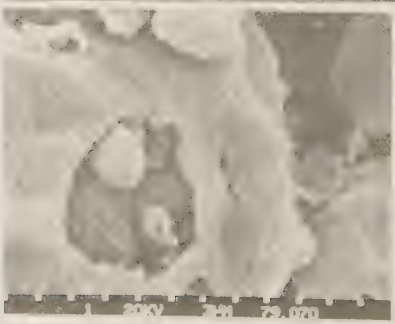


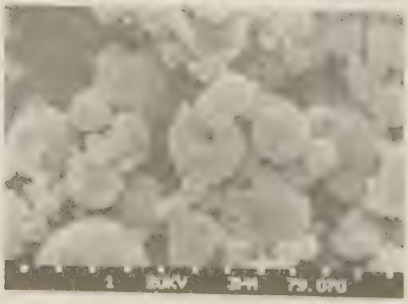


Kohle mit 95 % Ausbrand









Flamme P 6, Restkoks, $\bar{U} = 0$

Kohle mit 99 % Ausbrand

BILD E 5.4 : UNVERBRANNTER RESTKOKS UND KOHLE MIT 95 % UND 99 % AUSBRAND

L E B E N S L A U F

PERSÖNLICHE DATEN:

Name	:	Rolf E. GRAF
Geburtstag	:	01.04.1945
Geburtsort	:	Bettorf Krs. Altenkirchen
Familienstand	:	verheiratet mit Sörine Graf geb. Rohloff, zwei Kinder

SCHULISCHE UND BERUFLICHE AUSBILDUNG:

April März	1951 1959	-	Volksschule Weißkirchen /Taunus
April Oktober	1959 1962	-	Berufsschule Oberursel
September Februar	1966 1968	-	Staatliche Technikerschule Weilburg
April September	1968 1969	-	Aufbauschulen in Oberursel und Frankfurt
Oktober September	1969 1973	-	Ingenieur-Abendschule Frankfurt Fachrichtung allgemeiner Maschinenbau
Oktober September	1973 1976	-	Universität Kaiserslautern Fachrichtung Maschinenwesen-Verfahrenstechnik

BERUFLICHE TÄTIGKEIT UND WEHRDIENST:

April Juni	1959 1964	-	Kfz.-Mechaniker bei den Firmen Zöller und Bauer in Oberursel /Ts.
Juli Juni	1964 1966	-	Wehrdienst
März März	1968 1972	-	Konstrukteur bei Fa. Dreiskämper in Offenbach
April September	1972 1973	-	Anstellung bei Fa. LURGI in Frankfurt
Oktober Dezember	1976 1979	-	Forschungsingenieur bei der Internationalen Flammenforschungsgemeinschaft in IJmuiden /Niederlande
seit Januar	1980		Anstellung bei Fa. LURGI in Frankfurt.

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545/8791